



# Croissance hydrothermale de monocristaux isotypes du quartz-alpha, étude des propriétés physiques et recherche de nouvelles solutions solides avec des oxydes du bloc p (Ge, Sn) et du bloc d (Mn, V, Ti)

Damien Clavier

## ► To cite this version:

Damien Clavier. Croissance hydrothermale de monocristaux isotypes du quartz-alpha, étude des propriétés physiques et recherche de nouvelles solutions solides avec des oxydes du bloc p (Ge, Sn) et du bloc d (Mn, V, Ti). Matériaux. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONT005 . tel-01318620

**HAL Id: tel-01318620**

**<https://theses.hal.science/tel-01318620>**

Submitted on 19 May 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par **Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard  
Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt Montpellier  
(ICGM)-Equipe C<sub>2</sub>M

Spécialité : **Chimie et physico-chimie des matériaux**

Présentée par **Damien CLAVIER**

**Croissance hydrothermale de monocristaux  
isotypes du quartz- $\alpha$ , étude des propriétés  
physiques et recherche de nouvelles solutions  
solides avec des oxydes du bloc p (Ge, Sn) et du  
bloc d (Mn, V, Ti)**

Soutenue le 08 octobre 2015 devant le jury composé de

Dr. Christine MARTIN, D.R. CNRS, Crismat ENSICAEN  
Pr. Laurent LEBRUN, Professeur, LGEF, INSA de Lyon  
Dr. Hugues CABANE, Ingénieur, Cristal Innov  
Pr. Philippe PAPET, Professeur, ICGM, Université de Montpellier  
Dr. Alain LARGETEAU, I.R. CNRS, ICMCB  
Pr. Olivier CAMBON, professeur, ICGM, Université de Montpellier  
Dr. Julien HAINES, D.R. C NRS, ICGM, Université de Montpellier

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse





# Remerciements

Ce travail de thèse effectué au sein de l'équipe Chimie et Cristallochimie des matériaux de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier fait partie d'un projet ANR du programme ASTRID financé par la Direction Générale de l'Armement. Ce travail est donc le fruit du consortium de ce projet constitué de l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux, de l'institut FEMTO-ST de Besançon et de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier, coordinateur. C'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que ce travail a pu être mené jusqu'à son terme.

Je tiens tout d'abord à remercier Olivier Cambon et Julien Haines, mes directeurs de thèse de m'avoir fait voyager dans le monde de la cristallochimie, de la synthèse hydrothermale aux propriétés des matériaux en passant par leur structure cristalline. Je les remercie également pour tout le temps qu'ils ont pu m'accorder pendant ces trois années au laboratoire la confiance qu'ils ont pu m'accorder, leur soif de compréhension des phénomènes scientifiques qu'ils m'ont transmis sans compter toutes les connaissances que j'ai pu accumuler à leur côté.

Je remercie également le jury de thèse, Christine Martin et Laurent Lebrun, rapporteurs, Hugues Cabane examinateur, et Philippe Papet, président du jury d'avoir accepté de juger mon travail. Un grand merci à Vincent Ranieri pour m'avoir encouragé à poursuivre ses travaux et pour m'avoir beaucoup aidé durant son post-doctorat au laboratoire, tant sur les aspects scientifiques que techniques concernant la croissance hydrothermale. Merci à Alain Largeteau (ICMCB) et Jean-Jacques Boy (institut FEMTO-ST), collaborateurs du projet pour avoir cru en celui-ci et pour les conseils qu'ils ont pu me prodiguer au cours de ce travail ainsi qu'à la DGA pour avoir financé la partie matérielle du projet.

Je tiens également à remercier tous les chercheurs, ingénieurs et techniciens qui ont pu m'aider durant ces trois années au laboratoire. Tout d'abord Dominique Granier pour les mesures de diffraction des rayons X sur poudre, Arie Van Der Lee pour la mesure de diffraction des rayons X sur monocristal et l'affinement réalisé, Claude Merlet et Bernard Boyer pour les mesures EPMA, José-Marie Ruiz et Léa Daenens pour les mesures de spectroscopie Raman, David Maurin pour la spectroscopie infrarouge, Monica Ceretti pour la diffraction en chambre de Laue, Frédéric Fernandez pour la microscopie électronique avec EDX ainsi que tous ceux qui ont contribué à faire progresser ce travail.



Je remercie également Bernard Hehlen, Benoît Rufflé et Thierry Guillet pour m'avoir aidé à comprendre et à réaliser les mesures d'optique non-linéaire. J'aimerais également exprimer ma reconnaissance à Patrick Hermet pour les calculs DFT réalisés au cours de ce travail qui ont été une vraie plus-value. Je remercie aussi Antonio Viera pour m'avoir beaucoup aidé à surmonter les problèmes mécaniques survenus durant ce travail, entre autre l'ouverture souvent difficile des autoclaves après croissances sans qui peu de cristaux auraient pu voir le jour. Merci également à Pierre Sans pour son aide dans le domaine de l'informatique. Merci à Laurence Courthéoux qui a bien voulu m'aider lors de mon monitorat à l'IUT de Nîmes mais aussi à Martine Cambon qui m'a beaucoup aidé dans la synthèse des corps-mères par fusion.

Je remercie tout le personnel administratif du deuxième étage, Véronique Siadoux, Françoise Blanc, mais également tous le personnel scientifique, Jérôme Rouquette, Pascale Armand, Abel Haidoux, Romain Viennois, Mickaël Beaudhuin, Didier Ravot, Andrea Piarristeguy, Gilles Silly, mais aussi tous ceux que j'ai oubliés y compris des équipes C2M, ChV, MESO et DAMP.

Un grand merci à tous les, doctorants, post-doctorants, stagiaires ou invités passés et présents des 4 équipes de l'étage, Bartosz, Manhal, Romain, Jonathan, Avishek, Elizabeth, Jean-Marc, Mahmoud, Marco, Laetitia, Adrien, Mai, Yuan, Serena, Arnaud, Jean-Baptiste, Elodie, Alexandre, Kinga, Subu, Deshan, Pierre, Stanislav et tous les autres pour la bonne ambiance. Je remercie le personnel des compagnies Autoclave Maxitech et Top Industrie pour leur disponibilité et leur aide afin de résoudre les problèmes techniques survenus sur les autoclaves.

En dehors du laboratoire je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné ou soutenu durant ces trois années. Tout d'abord ma fiancée Elodie, qui m'a supporté, encouragé et qui a pris soin de moi, et sans qui je n'aurais jamais bouclé ce manuscrit à temps. Merci également ma famille, à commencer par ma mère d'avoir toujours cru en moi et en mes capacités, même lorsque les résultats n'y étaient pas. Merci également à mon père pour avoir su me redresser au bon moment et sans qui j'aurais arrêté mes études il y a longtemps. Merci aussi à mon frère pour tous les moments partagés et qui me rappelle que malgré toutes nos responsabilités professionnelles on peut prendre le temps de jouer. Et merci à mes amis et aux étudiants de Montpellier et de France pour m'avoir accepté tel que je suis et pour toutes les superbes soirées vécues durant ma vie étudiante qui se termine à présent.

---

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I-INTRODUCTION.....</b>	<b>15</b>
<b>I.1. Les homéotypes du quartz-<math>\alpha</math> et leurs propriétés.....</b>	<b>17</b>
I.1.1. Structure cristalline des composés de la famille du quartz- $\alpha$ .....	17
I.1.2. Stabilité thermique de la phase quartz- $\alpha$ .....	20
I.1.3. Propriétés physiques du quartz- $\alpha$ .....	23
I.1.3.a. Propriétés piézoélectriques.....	23
I.1.3.b. Propriétés d'optique non linéaire.....	26
I.1.4. Relations structure-propriétés dans les homéotypes du quartz- $\alpha$ .....	28
<b>I.2. Amélioration des propriétés du quartz-<math>\alpha</math> par synthèse de solutions solides...31</b>	
I.2.1. Les monocristaux à base de quartz- $\alpha$ SiO <sub>2</sub> dans la nature.....	31
I.2.2. Etat de l'art des solutions solides synthétiques.....	35
I.2.2.a. Solution solides SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> .....	35
I.2.2.b. Solutions solides SiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> .....	38
I.2.2.c. Solutions solides SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	39
I.2.3. Présentation de ce travail de thèse.....	40
I.2.3.a. Synthèse et étude des propriétés de Si <sub>(1-x)</sub> Ge <sub>x</sub> O <sub>2</sub> de structure quartz- $\alpha$ .....	40
I.2.3.b. Etude de nouvelles phases quartz avec de l'étain.....	41
I.2.3.c. Etude de nouvelles phases quartz avec des éléments du bloc d.....	41
<b>CHAPITRE II-PARTIE EXPÉRIMENTALE.....</b>	<b>43</b>

<b>II.1. Croissance hydrothermale.....</b>	<b>45</b>
II.1.1. Croissance hydrothermale du quartz- $\alpha$ SiO <sub>2</sub> .....	45
II.1.2. Croissance hydrothermale de solutions solides isotypes du quartz- $\alpha$ au laboratoire.....	49
II.1.2.a. Les autoclaves de croissance hydrothermale.....	49
II.1.2.b. Dispositifs de contrôle et de sécurité.....	54
II.1.2.c. Synthèse des matériaux précurseurs.....	57
<b>II.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux.....</b>	<b>58</b>
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	58
II.2.1.a. Diffraction des rayons X sur poudre.....	58
II.2.1.b. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	63
II.2.1.c. Diffraction des rayons X sur monocristal en chambre de Laue.....	66
II.2.2. Microscopie électronique avec analyses chimiques.....	68
II.2.2.a. Interactions électrons-matière.....	68
II.2.2.b. Microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie.....	69
II.2.2.c. Microsonde de Castaing.....	71
II.2.3. Techniques spectroscopiques.....	74
II.2.3.a. Principe de la spectroscopie.....	74
II.2.3.b. Spectroscopie Raman.....	76
II.2.3.c. Spectroscopie infrarouge.....	79
<b>II.3. Mesure des propriétés physiques des matériaux.....</b>	<b>82</b>
II.3.1. Propriétés piézoélectriques.....	82

II.3.2. Propriétés optiques.....	87
II.3.2.a. Mesure du $\chi^{(2)}_{11}$ par la méthode des franges de Maker.....	87
II.3.2.b. Seuil de dommage optique.....	90
 <b>CHAPITRE III-CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE <math>\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2</math> QUARTZ-<math>\alpha</math>.....</b>	<b>93</b>
<b>III.1. Croissance hydrothermale de monocristaux.....</b>	<b>95</b>
III.1.1. Synthèse des croissances.....	95
III.1.1.a. Préparation des corps-mères.....	95
III.1.1.b. Cycles de croissance.....	99
III.1.2. Analyses des paramètres de croissance.....	107
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	114
III.1.3.a. Mesure de la qualité grâce au coefficient $\alpha_{3500}$ .....	114
III.1.3.b. Mesure de la qualité des cristaux.....	116
III.1.4. Discussion sur la technique hydrothermale.....	121
<b>III.2. Mesure des propriétés physiques.....</b>	<b>123</b>
III.2.1. Mesures des propriétés piézoélectriques.....	123
III.2.1.a. Mesures sur lame Y nue (électrodes non adhérentes).....	123
III.2.1.b. Mesures sur lames AT métallisées (électrodes adhérentes).....	125
III.2.2. Mesure des propriétés optiques.....	128
III.2.2.a. Vérification de l'orientation des lames par la méthode de Laue.....	128
III.2.2.b. Mesure du $\chi^{(2)}_{11}$ par la méthode des franges de Maker.....	130
III.2.2.c. Seuil de dommage optique.....	135

<b>Conclusions du chapitre III.....</b>	<b>136</b>
 <b>CHAPITRE IV-RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ-<math>\alpha</math></b>	
<b>DANS LES BINAIRES <math>\text{SiO}_2\text{-AO}_2</math> ET LES TERNAIRES <math>\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2</math> AVEC</b>	
<b><math>A = \text{Mn, V, Ti}.....</math></b>	<b>137</b>
<b>IV.1. Cristallogenèses dans le système <math>\text{SiO}_2\text{-MnO}_2.....</math></b>	<b>139</b>
IV.1.1. Préparation du corps-mère.....	139
IV.1.2. Cycles de croissance.....	142
IV.1.3. Problèmes d'oxydation-corrosion.....	144
IV.1.4. Analyse des cristaux.....	146
<b>IV.2. Cristallogenèses dans le système <math>\text{SiO}_2\text{-VO}_2.....</math></b>	<b>148</b>
IV.2.1. Préparation du corps-mère.....	148
IV.2.2. Cycles de croissance.....	150
IV.2.3. Analyse des cristaux.....	152
<b>IV.3. Cristallogenèses dans le système <math>\text{SiO}_2\text{-TiO}_2.....</math></b>	<b>155</b>
IV.3.1. Préparation du corps-mère.....	155
IV.3.2. Analyse de la cristobalite contenant du titane.....	162
IV.3.3. Cycles de croissance.....	166
IV.3.4. Analyse des cristaux.....	170
<b>Conclusions du chapitre IV.....</b>	<b>174</b>
 <b>CHAPITRE V-CROISSANCE ET ANALYSE DES CRISTAUX DE TYPE QUARTZ-<math>\alpha</math></b>	
<b>DANS LE TERNAIRE <math>\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2.....</math></b>	<b>175</b>
<b>V.1. Calculs théoriques des propriétés piézoélectriques.....</b>	<b>177</b>

V.1.1. Principe des calculs.....	177
V.1.2. Calculs appliqués aux solutions solides $\text{Si}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}_2$ .....	179
<b>V.2. Croissance hydrothermale de monocristaux.....</b>	<b>181</b>
V.2.1. Préparation du corps-mère.....	181
V.2.1.a. Corps-mères obtenus par la fusion.....	181
V.2.1.b. Corps-mères obtenus à partir de gels séchés.....	184
V.2.2. Cycles de croissance.....	188
V.2.3. Analyse des nouveaux composés cristallins formés lors des croissances cristallines.....	190
V.2.4. Analyse des cristaux.....	199
<b>Conclusions du chapitre V.....</b>	<b>201</b>
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	 <b>203</b>
 <b>PERSPECTIVES.....</b>	 <b>207</b>
 <b>ANNEXES.....</b>	 <b>211</b>
<b>Annexe 1-La notation de Voigt.....</b>	<b>213</b>
<b>Annexe 2-Morphologie des monocristaux de quartz.....</b>	<b>215</b>
<b>Annexe 3-Affinements à l'aide du logiciel Celref V3.....</b>	<b>217</b>
<b>Annexe 4-Affinement de structure sur les dépôts analysés par DRX monocristal.....</b>	<b>234</b>
 <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	 <b>243</b>



---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---





Depuis 1880 avec la découverte de la piézoélectricité par Jacques et Pierre Curie, le quartz- $\alpha$  est devenu un matériau de premier choix pour diverses applications de la vie courante allant de la télécommunication à l'horlogerie de précision. Forme cristalline la plus stable du dioxyde de silicium dans les conditions de pression et de température ambiantes, il est très abondant dans la croûte terrestre (20 à 40% des roches granitiques et 12% de toute la lithosphère)<sup>1</sup>. Bien qu'il y ait quelques mines de quartz dans les Alpes en France et en Suisse, la majeure partie des gisements se situe au Brésil, à Madagascar, aux Etats-Unis en Ukraine et en Russie<sup>2</sup>. La demande grandissante au cours du vingtième siècle, notamment à cause des guerres, a entraîné une production industrielle de quartz de haute qualité. Celui-ci est recristallisé grâce à la technique de croissance hydrothermale par gradient vertical de température<sup>3</sup> à partir de cristaux naturels concassés. De nos jours la production mondiale s'effectue principalement en Chine aux Etats-Unis et en Russie avec plusieurs milliers de tonnes par an<sup>4</sup>.

Les cristaux naturels possèdent de nombreux défauts tels que des inclusions, des macles, des dislocations ou des impuretés chimiques et sont souvent d'une taille modeste. Ainsi l'épitaxie sur de larges germes monocristallins permet l'obtention de cristaux très purs et de grande taille afin d'en extraire un maximum de matière utilisable dans différents dispositifs tels que des oscillateurs, des filtres d'ondes<sup>5</sup>, des capteurs de mouvement ou des micro-capteurs chimiques<sup>6</sup> en association avec un substrat adapté. De nos jours les smartphones, les ordinateurs et presque tous les appareils technologiques que nous utilisons possèdent au moins un dispositif piézoélectrique, dont la plupart est constituée de quartz monocristallin. La biréfringence de ce matériau<sup>7</sup> et sa transparence sur une large gamme de longueurs d'onde lui confère des propriétés optiques intéressantes comme la génération de seconde harmonique bien qu'elle existe aussi dans la silice amorphe<sup>8</sup>.

Le faible coût du quartz, en grande partie grâce à son abondance naturelle en fait un candidat intéressant pour ses propriétés bien qu'il possède ses limites physiques. En effet le coefficient de couplage électromécanique  $k$ , facteur qui quantifie le rendement de conversion entre l'énergie mécanique et l'énergie électrique (et vice-versa) n'est que de 8%<sup>9</sup> et les propriétés piézoélectriques de ce matériau commencent à se détériorer au-delà de 250°C à cause d'un changement progressif de la structure cristalline jusqu'à la transition de phase à 573°C<sup>10</sup> transformant le quartz- $\alpha$  en quartz- $\beta$  très faiblement piézoélectrique<sup>11</sup>. La famille des matériaux homéotypes du quartz se compose des composés de formule générale  $A^{IV}O_2$  ( $A =$

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

Si, Ge) et  $A^{III}B^VO_4$ <sup>12</sup> ( $A = B, Al, Ga, Fe$  et  $B = P, As$ ) en tant que composés purs ou en solutions solides. Jusqu'à présent GaAsO<sub>4</sub> est le matériau le plus performant de cette famille ; il présente un coefficient de couplage électromécanique mesuré autour de 20%<sup>13</sup> et une stabilité thermique jusqu'à 1303K<sup>14</sup>. A mesure que la taille des cations augmente dans cette famille le réseau cristallin se distord, ce qui a pour conséquence l'augmentation des propriétés piézoélectriques et de la stabilité thermique<sup>15</sup>. Cependant pour les  $ABO_4$  dont le seul représentant dans la nature est la Berlinite AlPO<sub>4</sub>, il n'existe pas naturellement de germe monocristallin suffisamment grand pour obtenir de très gros cristaux. Des germes de quartz SiO<sub>2</sub> doivent donc être utilisés afin d'obtenir des monocristaux de taille raisonnable, et plus la taille des cations augmente plus cela est difficile à cause de la différence de paramètre de maille entre ces composés.

Pour les  $AO_2$  de structure quartz- $\alpha$ , GeO<sub>2</sub> possède des propriétés bien supérieures à SiO<sub>2</sub> cependant sa forme la plus stable thermodynamiquement à température ambiante est la forme rutile<sup>16</sup> qui n'est pas piézoélectrique<sup>17</sup>, il n'y a donc pas de germes naturels de GeO<sub>2</sub> disponibles en taille suffisante. L'épitaxie de GeO<sub>2</sub> sur SiO<sub>2</sub> n'est pas possible à cause du désaccord de maille entre ces matériaux (1.44% sur  $a$  et 4.72% sur  $c$ ), cependant jusqu'à 30% en germanium il est possible de faire croître une solution solide Si<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> sur des germes de quartz<sup>18-19</sup>. Ce nouveau matériau possède en théorie de meilleures propriétés que le quartz SiO<sub>2</sub> mais celles-ci n'ont pas encore été mesurées.

En ce qui concerne les éléments autres que le germanium susceptibles d'entrer dans la structure quartz, des recherches menées en Roumanie ont récemment conduit à l'obtention de solutions solides de type quartz- $\alpha$  Si<sub>(1-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>20-21</sup> jusqu'à 1% d'étain dont les propriétés sont prometteuses.

Ce travail de thèse, sous contrat doctoral MENRT s'inscrit dans le cadre de l'ANR NoChiQRUS (Nouvelle formulation Chimique du Quartz pour des Résonateurs Ultra Stables) soutenu par la DGA. Ce projet a pour but d'améliorer le procédé de croissance du quartz enrichi au germanium défini par V.Ranieri puis de trouver d'autres éléments susceptibles de donner de meilleures propriétés que le germanium par substitution du silicium dans le réseau cristallin du quartz.

De récentes études sur les solutions solides Ga<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub><sup>22</sup> ont suscité l'intérêt des métaux de transition dans la structure quartz. Cependant aucun travail ne fait référence à des essais d'insertion d'éléments du bloc d dans la structure cristalline du quartz SiO<sub>2</sub>. Ces

travaux reprennent donc la synthèse hydrothermale, les caractérisations physico-chimiques et la mesure des propriétés physiques de monocristaux de quartz  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  mais également la recherche de nouvelles phases quartz avec des éléments du bloc d ou des éléments de la colonne des cristallogènes (colonne 14 du tableau périodique). Ce projet a été effectué dans l'équipe C<sub>2</sub>M de l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier en collaboration avec l'ICMCB à Bordeaux et l'Institut FEMTO à Besançon.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres. Le premier concerne les généralités sur la famille du quartz, les relations structures propriétés dans ces matériaux ainsi que la démarche d'amélioration des propriétés comprenant les travaux antérieurs sur le sujet.

Le second chapitre présente les différents procédés physico-chimiques de croissance, de caractérisation et d'analyse de ces matériaux avec la synthèse hydrothermale, les techniques de diffraction des rayons X, de spectroscopie puis les dispositifs de mesure des propriétés piézoélectriques et optiques du quartz.

Le troisième chapitre se concentre sur la croissance hydrothermale du quartz enrichi au germanium  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ , la caractérisation infrarouge de ces matériaux ainsi que la mesure des propriétés piézoélectriques et optiques.

Le quatrième chapitre concerne l'exploration de nouvelles chimies du quartz avec les essais d'incorporation de métaux de transitions tels que le titane, le vanadium ou le manganèse en substitution au silicium dans le réseau cristallin du quartz.

Le cinquième chapitre présente la synthèse et la caractérisation de cristaux enrichis à l'étain, avec ou sans germanium, se substituant au silicium dans le réseau cristallin du quartz ainsi que l'analyse structurale d'une nouvelle phase cristalline.

Enfin une conclusion générale viendra clore ce mémoire et proposer des voies d'amélioration pour la suite de ce travail.



---

# CHAPITRE I : INTRODUCTION

---

<b>I.1. Les homéotypes du quartz-<math>\alpha</math> et leurs propriétés.....</b>	<b>17</b>
I.1.1. Structure cristalline des composés de la famille du quartz- $\alpha$ .....	17
I.1.2. Stabilité thermique de la phase quartz- $\alpha$ .....	20
I.1.3. Propriétés physiques du quartz- $\alpha$ .....	23
I.1.3.a. Propriétés piézoélectriques.....	23
I.1.3.b. Propriétés d'optique non linéaire.....	26
I.1.4. Relations structure-propriétés dans les homéotypes du quartz- $\alpha$ .....	28
<b>I.2. Amélioration des propriétés du quartz-<math>\alpha</math> par synthèse de solutions solides.....</b>	<b>31</b>
I.2.1. Les monocristaux à base de quartz- $\alpha$ SiO <sub>2</sub> dans la nature.....	31
I.2.2. Etat de l'art des solutions solides synthétiques.....	35
I.2.2.a. Solution solides SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> .....	35

I.2.2.b. Solutions solides $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .....	38
I.2.2.c. Solutions solides $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .....	39
I.2.3. Présentation de ce travail de thèse.....	40
I.2.3.a. Synthèse et étude des propriétés de $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de structure quartz- $\alpha$ .....	40
I.2.3.b. Etude de nouvelles phases quartz avec de l'étain.....	41
I.2.3.c. Etude de nouvelles phases quartz avec des éléments du bloc d.....	41

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les homéotypes du quartz- $\alpha$  en commençant par leur structure cristalline, leurs propriétés piézoélectriques et d'optique non linéaire mais aussi les relations structure-propriétés existantes dans ces matériaux, relations qui nous permettront d'optimiser les propriétés de ces matériaux en jouant sur leur structure.

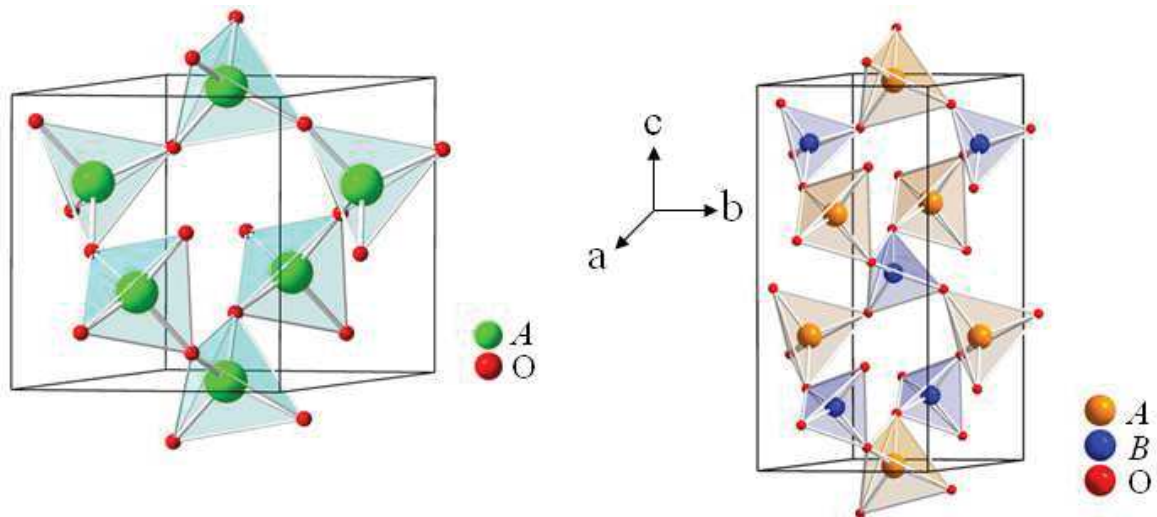
Ensuite nous verrons comment modifier la chimie du quartz pour augmenter ses propriétés. Pour cela nous ferons le bilan des différentes formulations chimiques existant dans la nature puis nous étudierons les solutions solides synthétiques  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  dont des monocristaux ont déjà été obtenus mais dont les propriétés n'ont pas encore été mesurées. Ensuite nous passerons en revue les solutions solides de type quartz- $\alpha$   $\text{Si}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  obtenues dans un seul laboratoire, et  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$  très pauvres en titane servant de référence en géologie. Enfin nous mettrons en place la démarche scientifique employée dans le cadre de ce travail, à savoir la croissance et l'étude des propriétés de  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  ainsi que l'étude de nouvelles phases quartz- $\alpha$  contenant de l'étain ou des éléments du bloc d.

### I.1. Les homéotypes du quartz- $\alpha$ et leurs propriétés

#### I.1.1. Structure cristalline des composés de la famille du quartz- $\alpha$

La famille du quartz- $\alpha$  regroupe les composés  $A^{IV}\text{O}_2$  ( $A = \text{Si}, \text{Ge}$ ) et  $A^{III}B^V\text{O}_4$  ( $A = \text{Al}, \text{B}, \text{Ga}, \text{Fe}$  et  $B = \text{P}, \text{As}$ ) appartenant au groupe d'espace  $P3_121$  (ou  $P3_221$  pour son énantiomorphe) appartenant à la classe de symétrie 32. La structure est décrite comme un enroulement hélicoïdal de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés par leurs sommets autour d'un axe d'ordre 3 suivant  $c$ . Les deux énantiomorphes diffèrent par le sens d'enroulement des tétraèdres. Les matériaux de type  $ABO_4$  ont une maille double suivant l'axe  $c$  due à l'alternance des deux types de tétraèdre  $AO_4$  et  $BO_4$  alors que ceux de type  $AO_2$  ne sont constitués que de tétraèdres  $AO_4$  (Figure I.1). La maille élémentaire du quartz comporte trois groupements chimiques  $AO_2$  (9 atomes) ou  $ABO_4$  (18 atomes).

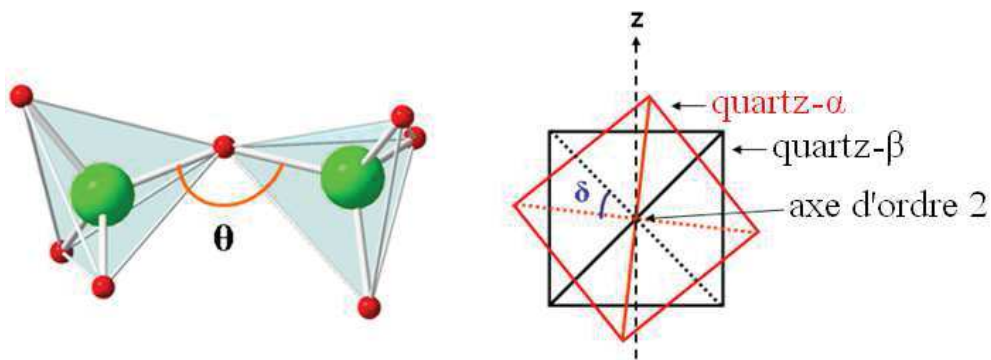




*Figure I.1 : Structure cristalline des homéotypes du quartz  $AO_2$  et  $ABO_4$*

Depuis plus de 25 ans, les auteurs<sup>23</sup> se basent sur la distorsion structurale du réseau cristallin pour expliquer les performances piézoélectriques et la stabilité thermique des matériaux de cette famille. Ces relations ne sont que des constations et aucune explication physique n'a encore été énoncée. Cette distorsion provient de la taille des ions au centre des tétraèdres qui, lorsqu'elle augmente, a pour effet d'augmenter la distorsion du réseau. Cette distorsion se traduit par la variation de deux angles cristallographiques au sein du réseau :

- Le premier est l'angle d'inclinaison  $\delta$ , défini par l'angle que forme un tétraèdre par rapport à la position qu'il aurait dans la structure du quartz- $\beta$ , structure non distordue ( $\delta = 0$ ).
- Le second est l'angle de pont inter-tétraédrique  $\theta$  Si-O-Si entre à des tétraèdres successifs (Figure I.2).



*Figure I.2 : Angles  $\theta$  et  $\delta$  dans la structure du quartz*

Dans la phase  $\text{SiO}_2$   $\beta$ -quartz  $\delta$  est nul et  $\theta=154^\circ$ , la distorsion est nulle. Lorsque  $\delta$  augmente,  $\theta$  diminue et le réseau se distord (Figure I.3).

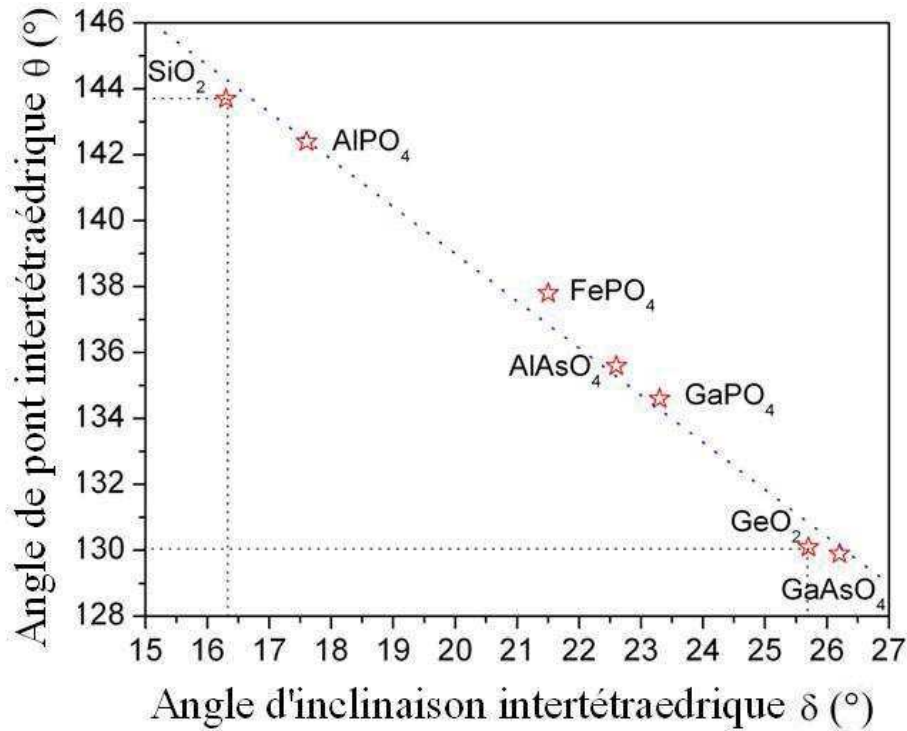


Figure I.3 : Evolution des angles  $\theta$  et  $\delta$  dans la famille du quartz

Ces matériaux peuvent être classés selon différents critères : leurs paramètres cristallographiques  $a$  et  $c$ , leur volume élémentaire de maille, leur rapport  $c/a$ , leurs angles  $\theta$  et  $\delta$  mais également en fonction de leurs rayons ioniques<sup>24</sup> ou densités électroniques (Tableau I.1). On peut comparer  $\text{SiO}_2$  et  $\text{GeO}_2$  aux  $\text{ABO}_4$  en prenant une maille doublée sur  $c$  et en prenant  $A = B$  pour calculer le rayon ionique. Dans ce tableau on peut donc voir que dans cette famille la structure se distord lorsque les rayons des cations  $A$  et  $B$  augmente ; les deux matériaux les plus distordus sont donc  $\text{GeO}_2$  et  $\text{GaAsO}_4$ . De la même manière les matériaux les plus distordus possèdent une plus forte densité électronique, celle-ci étant définie comme le rapport du nombre d'électrons présents dans la maille divisée par le volume élémentaire de la maille. La phase thermodynamiquement stable de ces matériaux à température ambiante n'est pas forcément la phase quartz, la phase cristobalite ou la phase rutile peut être plus stable. Ces structures diffèrent par leur compacité (Figure I.4).

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Composé et réf.	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å) <sup>3</sup>	$c/a$	$\theta$ (°)	$\delta$ (°)	$r_A$ (Å)	$r_B$ (Å)	$r_i$ moyen (Å)	$\rho_e$ (e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> )	Phase stable à T° amb.
BPO <sub>4</sub> 25	4.470	9.930	171.8	2.22	138.5	19.7	0.120	0.170	0.145	0.907	Cristobalite
BAsO <sub>4</sub> 25	4.652	10.330	186.2	2.26	131.4	24.6	0.120	0.335	0.2275	1.129	Cristobalite
SiO <sub>2</sub> 18	4.913	5.405	113.2 (226.4 en ABO <sub>4</sub> )	1.10 (2.20 en ABO <sub>4</sub> )	143.6	16.2	0.260	0.260	0.260	0.795	Quartz
AlPO <sub>4</sub> 26	4.937	10.926	230.6	2.22	142.4	17.6	0.390	0.170	0.280	0.780	Quartz
GaPO <sub>4</sub> 27	4.899	11.034	229.3	2.25	134.6	23.3	0.470	0.170	0.320	1.022	Quartz
FePO <sub>4</sub> 28	5.027	11.234	245.9	2.23	137.8	21.5	0.490	0.170	0.330	0.890	Quartz
AlAsO <sub>4</sub> 29	5.027	11.213	245.3	2.23	135.4	22.6	0.390	0.335	0.3625	0.955	Quartz
GaAsO <sub>4</sub> 30-31	4.997	11.386	246.2	2.28	129.6	26.5	0.470	0.335	0.4025	1.171	Quartz
GeO <sub>2</sub> 32	4.984	5.660	121.8 (243.6 en ABO <sub>4</sub> )	1.13 (2.26 en ABO <sub>4</sub> )	130.0	26.0	0.390	0.390	0.390	1.178	Rutile

Tableau I.1 : Paramètres de maille, volumes de maille, rapports des paramètres de mailles  
rayons ioniques des cations et densités électroniques pour les homeotypes du quartz

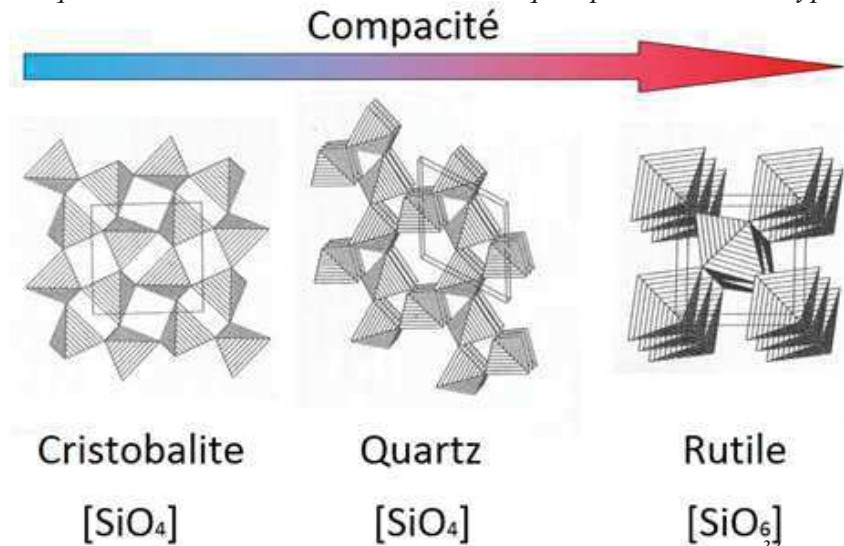
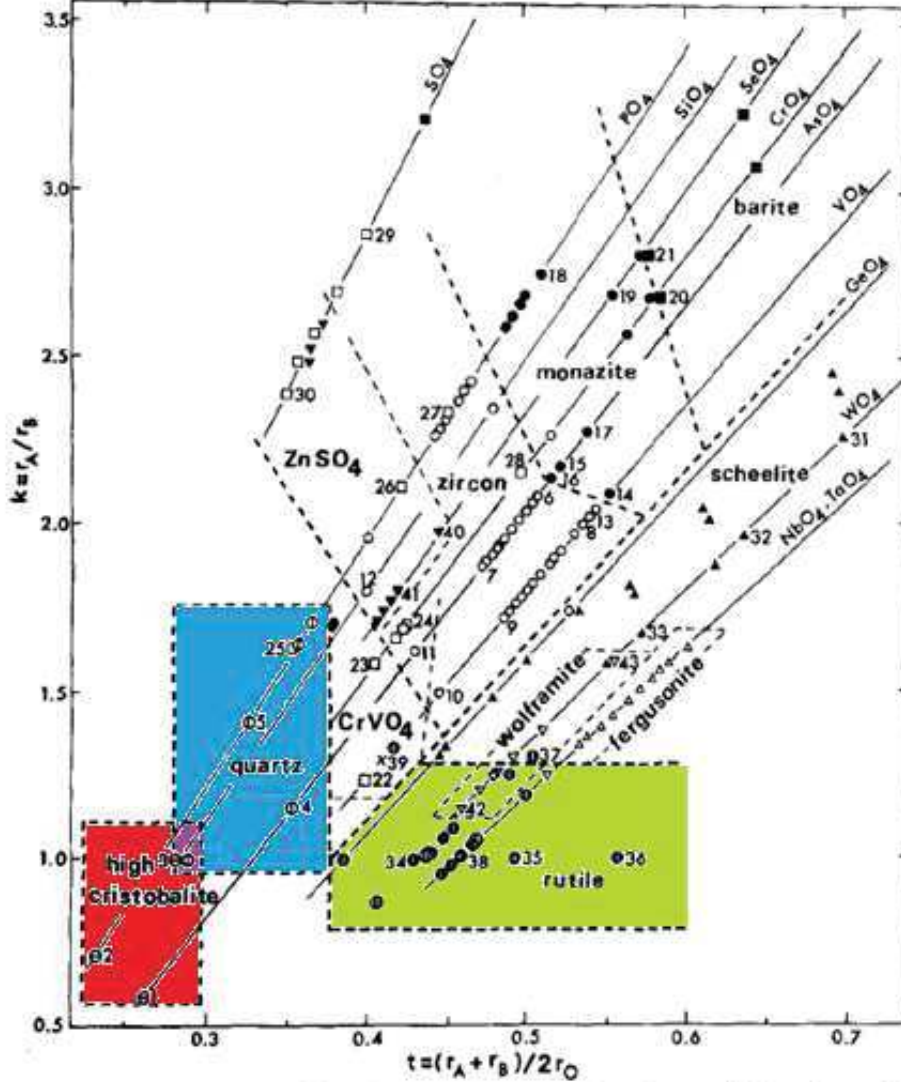


Figure I.4 : Structures cristobalite, quartz et rutile<sup>33</sup>

### I.1.2. Stabilité thermique de la phase quartz- $\alpha$

Le rayon ionique des atomes  $A$  et  $B$  dans les matériaux de type  $ABO_4$  est directement lié à la stabilité de la structure quartz (Figure I.5), l'obtention de la phase quartz peut pour

certaines composés nécessiter une augmentation de la pression ou de la température. L'augmentation de la température dilate la structure tandis que l'augmentation de la pression la comprime. Lorsque la structure est trop compacte on obtient généralement la phase rutile pour laquelle, les cations adoptent une coordinnence 6 formant des octaèdres au lieu des tétraèdres<sup>34-35</sup>



Classification diagram of  $ABO_4$  type compounds, where  $\ominus$  high cristobalite;  $\bullet$  monazite;  $\nabla$  wolframite;  $\oplus$  quartz;  $\blacksquare$  barite;  $\square$   $CrVO_4$ ;  $\blacktriangledown$   $ZnSO_4$ ;  $\blacktriangle$  scheelite;  $\otimes$  rutile;  $\circ$  zircon;  $\Delta$  fergusonite;  $\times$   $FeVO_4$ . 1:  $BAsO_4$ ; 2:  $BPO_4$ ; 3:  $SiO_2$ ; 4:  $AlAsO_4$ ; 5:  $AlPO_4$ ; 6:  $SmAsO_4$ ; 7:  $LuAsO_4$ ; 8:  $PrVO_4$ ; 9:  $LuVO_4$ ; 10:  $ScVO_4$ ; 11:  $ScAsO_4$ ; 12:  $ZrSiO_4$ ; 13:  $CeVO_4$ ; 14:  $LaVO_4$ ; 15:  $PrAsO_4$ ; 16:  $NdAsO_4$ ; 17:  $LaAsO_4$ ; 18:  $LaPO_4$ ; 19:  $SrScO_4$ ; 20:  $PbCrO_4$ ; 21:  $PbSeO_4$ ; 22:  $CrVO_4$ ; 23:  $NiCrO_4$ ; 24:  $ZnCrO_4$ ; 25:  $CrPO_4$ ; 26:  $InPO_4$ ; 27:  $TiPO_4$ ; 28:  $CdCrO_4$ ; 29:  $MnSO_4$ ; 30:  $NiSO_4$ ; 31:  $BaWO_4$ ; 32:  $PbWO_4$ ; 33:  $CaWO_4$ ; 34:  $TiO_2$ ; 35:  $SnO_2$ ; 36:  $PbO_2$ ; 37:  $InSbO_4$ ; 38:  $FeTaO_4$ ; 39:  $FeVO_4$ ; 40:  $MnSeO_4$ ; 41:  $ZnSeO_4$ ; 42:  $NiWO_4$ ; and 43:  $CaWO_4$  and  $CdWO_4$

Figure I.5 : Phases cristallines stables en fonction du rayon ionique des cations A et B dans les composés de type  $ABO_4$ <sup>36</sup>

Pour  $BPO_4$  et pour  $BAsO_4$  dont la phase stable dans les conditions ambiantes est la cristobalite à cause de leurs faibles rayons cationiques, l'obtention de la phase quartz- $\alpha$  ne

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

s'observe que sous pression. Pour  $\text{SiO}_2$ , la phase quartz- $\alpha$  portée à haute pression se transforme en une phase de type rutile (Stishovite). Les transitions de phases à pression ambiante des matériaux de type  $\text{ABO}_4$  s'effectuent à des températures différentes (Tableau I.2), ce qui s'explique par leur distorsion structurale. En effet le mécanisme de transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  dans le quartz implique une rotation des tétraèdres qui devient plus difficile lorsque la structure est très distordue. Ainsi les matériaux les plus distordus tels que  $\text{GaAsO}_4$  et  $\text{GeO}_2$  ne possèdent pas de phase quartz- $\beta$  mais fondent ou se décomposent à la place car cette transition n'est plus énergétiquement possible.

Composé et référence	Phases avec les températures de transition correspondante en Kelvin (Q = quartz, R = rutile, T = tridymite, C = cristobalite, F = fusion, D = décomposition chimique)
$\text{SiO}_2$ 33-37	$\begin{array}{ccccccc} 846 & 870 & 1673 & 1983 \\ \text{Q-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{Q-}\beta & \Leftrightarrow & \text{T-}\beta_2 & \Leftrightarrow & \text{C-}\beta & \Leftrightarrow & \text{F} \\ & & 390 & & 436 & & & & \\ & & \text{T-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{T-}\beta_1 & \Leftrightarrow & \text{T-}\beta_2 & & \\ & & & & 493 \text{ à } 543 & & & & \\ & & & & \text{C-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{C-}\beta & & \end{array}$
$\text{AlPO}_4$ 38	$\begin{array}{ccccccc} 859 & 1088 & 1298 & 1870 \\ \text{Q-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{Q-}\beta & \Leftrightarrow & \text{T-}\beta & \Leftrightarrow & \text{C-}\beta & \Leftrightarrow & \text{F} \\ & & & & 368 & & & & \\ & & & & \text{T-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{T-}\beta & & \\ & & & & 493 & & & & \\ & & & & \text{C-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{C-}\beta & & \end{array}$
$\text{FePO}_4$ 39	$\begin{array}{ccc} 980 & 1513 \\ \text{Q-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{Q-}\beta & \Leftrightarrow & \text{F} \end{array}$
$\text{GaPO}_4$ 28-40	$\begin{array}{ccc} 1206 & 1943 \\ \text{Q-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{C-}\beta & \Leftrightarrow & \text{F} \\ & & 853 \text{ à } 893 & & \\ & & \text{C-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{C-}\beta \end{array}$
$\text{GeO}_2$ 41	$\begin{array}{ccc} 1306 & 1388 \\ \text{R} & \Leftrightarrow & \text{Q-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{F} \end{array}$
$\text{GaAsO}_4$ 42	$\begin{array}{ccc} 1303 \\ \text{Q-}\alpha & \Leftrightarrow & \text{D} \end{array}$

*Tableau I.2 : Polymorphisme dans les homéotypes du quartz*

On peut suivre l'évolution de l'angle d'inclinaison inter-tétraédrique  $\delta$  en fonction de la température pour ces matériaux de manière à visualiser la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  (Figure I.6).

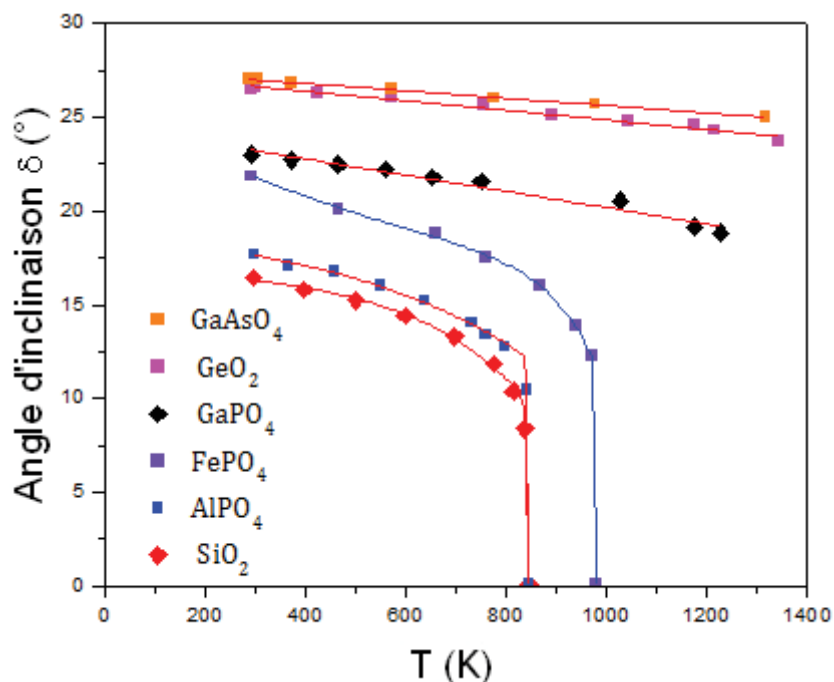


Figure I.6 : Stabilité thermique des homéotypes du quartz<sup>43</sup>

Pour les matériaux les moins distordus (SiO<sub>2</sub>, AlPO<sub>4</sub> et FePO<sub>4</sub>) cet angle diminue puis s'annule dans la phase quartz- $\beta$  alors que pour les plus distordus (GaPO<sub>4</sub>, GeO<sub>2</sub>, GaAsO<sub>4</sub>) cet angle diminue légèrement jusqu'à la décomposition chimique du matériau (GaAsO<sub>4</sub>), la fusion (GeO<sub>2</sub>) ou une transition de phase vers la phase cristobalite- $\beta$  (GaPO<sub>4</sub>).

### I.1.3. Propriétés physiques du quartz- $\alpha$

#### I.1.3.a. Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité, phénomène découvert par Jacques et Pierre Curie en 1880<sup>44</sup> est un phénomène réversible permettant de polariser un matériau sous l'effet d'une contrainte mécanique. Cet effet n'est possible que dans les matériaux n'ayant pas de centre de symétrie au risque de voir les barycentres des charges positives et négatives s'annuler (Figure I.7). Des charges électriques apparaissent à la surface du matériau lorsqu'une contrainte lui est appliquée, et ceci de manière proportionnelle à la déformation. L'effet inverse, prédit par Lippmann<sup>45</sup> se traduit par une déformation du matériau s'il est soumis à un champ électrique, ici aussi il y a proportionnalité entre la déformation induite et le champ électrique appliqué au matériau. 21 des 32 classes cristallines sont susceptibles de conduire à l'effet piézoélectrique dû à l'absence de centre d'inversion mais seulement 20 classes le sont réellement pour des



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

raisons de symétrie. Le quartz- $\alpha$  appartient à l'une des classes piézoélectriques, cependant l'effet piézoélectrique est nul selon l'axe  $c$  du matériau.

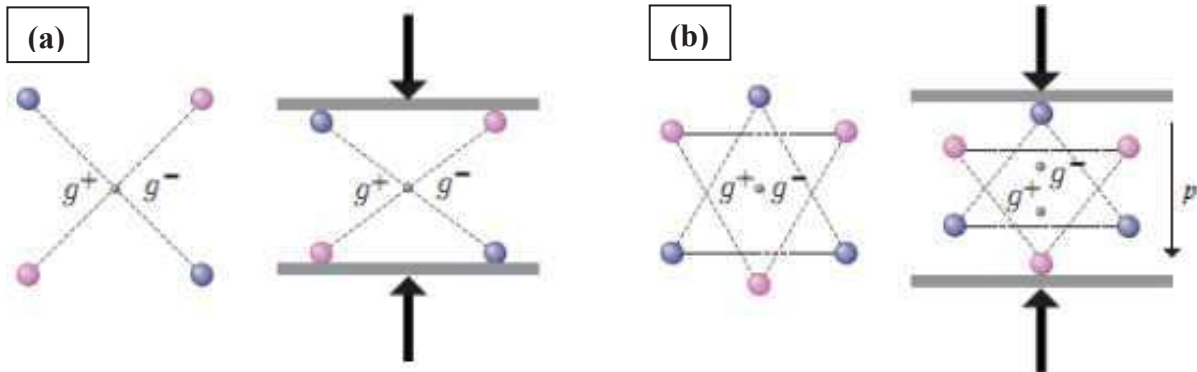


Figure I.7 : Effet d'une contrainte sur les barycentres des charges positives et négatives sur un matériau centro-symétrique (a) et non-centro-symétrique (b)<sup>46</sup>

Les équations qui régissent la piézoélectricité sont les suivantes :

$$P = d * X \text{ (Effet direct) et } -X = e * E \text{ (Effet inverse)}$$

Avec :

$P$  : Polarisation du matériau ( $C/m^2$ )

$d$  : Coefficient de charge, tenseur d'ordre 3 ( $C/N$ )

$X$  : Contrainte mécanique (Pa)

$e$  : constante piézoélectrique, tenseur d'ordre 3 ( $C/m^2$ )

$E$  : Champ électrique appliqué (V/m)

Le coefficient de couplage électromécanique  $k_{ij}$  d'un matériau est défini de la manière suivante :

$$k_{ij}^2 = \frac{Ee_i}{Em_j} = \frac{Em_i}{Ee_j}$$

Les indices  $i$  et  $j$  correspondant aux directions dans lesquelles sont emmagasinées ou appliquées les énergies, seront expliqués par la notation de Voigt (Annexe 1). Le coefficient  $k_{ij}$  correspond au rapport d'énergie électrique emmagasinée pour une énergie mécanique appliquée au matériau (effet direct) ou bien au rapport d'énergie mécanique emmagasinée pour une énergie électrique appliquée au matériau (effet inverse). Pour certains modes de

vibration du matériau, le calcul du coefficient  $k_{ij}$  peut être exprimé de la manière suivante dans le cas d'une approximation de lame infinie<sup>47</sup> :

$$k_{ij} = \frac{|e_{ij}|}{\sqrt{\epsilon_{ii}^{(\sigma)} \cdot C_{jj}}}$$

Avec :

$k_{ij}$  : Coefficient de couplage électromécanique

$e_{ij}$  : Constante piézoélectrique (C/m<sup>2</sup>)

$C_{jj}$  : Constante élastique du matériau (Pa)

$\epsilon_{ii}^{(\sigma)}$  : Permittivité diélectrique du matériau à déformation constante (F/m)

Ainsi un matériau ayant un fort coefficient de couplage électromécanique  $k_{ij}$  convertira plus d'énergie qu'un matériau avec un faible coefficient  $k_{ij}$ . Le second paramètre à prendre en compte pour caractériser un matériau piézoélectrique est le facteur de qualité Q ou coefficient de surtension, celui-ci quantifie les pertes d'énergie du matériau par frottement, ce qui se traduit par un amortissement en fréquence lors de la résonance du matériau. On le trouve dans l'expression de la fréquence de vibration d'un résonateur<sup>48</sup> :

$$f_n = \frac{nv}{2t} \left( 1 - \frac{1}{8Q^2} \right)$$

Avec :

$f$  : Fréquence de résonance (Hz)

$n$  : harmonique de résonance

$v$  : Vitesse de propagation des ondes acoustiques dans le matériau (m/s)

$t$  : Epaisseur de la lame (m)

$Q$  : Coefficient de qualité

Plus le coefficient de qualité est élevé, moins il y aura de pertes par frottement dans le matériau, ce qui est le cas des monocristaux comme le quartz. On peut d'ailleurs comparer les grandes classes de matériaux piézoélectriques pour comprendre l'intérêt des monocristaux en



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

termes de facteur de qualité (Tableau I.3).  $k_{AT}$  correspond au coefficient piézoélectrique obtenu pour une orientation de coupe dite athermique, dont la fréquence de résonance reste stable sur un domaine de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $+100^{\circ}\text{C}$  (autour de la température ambiante). Cette coupe est généralement employée dans les dispositifs piézoélectriques fonctionnant aux environs de la température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ).

Matériau et réf	Type	$d_{ij}$ (pC/N)	$k_{ij}$ (%)	Q
$\text{SiO}_2$ quartz- $\alpha$ <sup>49</sup>	Monocristal	$d_{11} = 2.27$ $d_{14} = 0.70$	$k_{11} = 9.2$ $k_{66} = 13.6$ $k_{AT} = 8.8$	$10^6$ à $10^7$
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Langasite <sup>50</sup>	Monocristal	$d_{11} = 6.00$	$k_{12} = 16.0$ $k_{26} = 13.4$	20600
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ Langatate <sup>51-52</sup>	Monocristal	$d_{11} = -7.02$	$k_{12} = 16.9$ $k_{26} = 18.7$	9400
$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) <sup>53</sup>	Céramique	$d_{33} = 230$	$k_{33} = 65.0$	1800
$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) <sup>54-55</sup>	Céramique	$d_{33} = 27$	$k_{33} = 32.7$	2320
$(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNO/NNO) <sup>56-57</sup>	Céramique	$d_{33} = 160$	$k_{33} = 45.0$	202
$(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$ (PVDF) <sup>58-59</sup>	Polymère	$d_{33} = 23$	$k_{33} = 17.0$	12

Tableau I.3 : Comparaison de différentes familles de matériaux piézoélectriques en fonction de leurs constantes piézoélectriques, leur coefficient de couplage et leur facteur de qualité

### I.1.3.b. Propriétés d'optique non linéaire

Tout comme la piézoélectricité, les propriétés d'optique non-linéaires (ONL) de génération de seconde harmonique (SHG) n'apparaissent que dans les matériaux ne possédant pas de symétrie centrale. Ces propriétés se traduisent par le doublage de la fréquence d'une onde électromagnétique passant à travers le matériau. Ce phénomène a été observé pour la première fois en 1960 dans le quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$ <sup>7</sup>, puis celui-ci est devenu le matériau de référence pour l'étude de ces propriétés<sup>60</sup>. Ces matériaux appelés « doubleurs de fréquence » tirent leurs propriétés de leur polarisabilité suivant un ou plusieurs axes optiques (axe  $c$  dans le cas du quartz). L'action du doublage de fréquence est le résultat de l'interaction entre un champ électrique polarisé (l'onde électromagnétique incidente) et le matériau polarisé selon l'équation suivante<sup>61</sup> :

$$P_i(\omega) = \chi_i^{(0)} + \chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega)E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1; \omega_2)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) + \dots$$

Avec :

$\chi_{ijk}^{(n)}$  : Susceptibilité optique d'ordre n, tenseur de rang n+1

$\omega = \omega_1 + \omega_2$  : Pulsations des ondes électromagnétiques (de première et de seconde harmonique pour  $\omega_1$  et  $\omega_2$ )

$E_j(\omega)$  : Composante du champ électrique à la pulsation  $\omega$

Cette équation admet d'autres termes beaucoup plus faibles d'ordres supérieurs mais d'intensité beaucoup plus faibles. Les ordres pairs ne s'obtiennent que dans les matériaux non-centro-symétriques pour ne pas s'annuler. Dans la pratique deux photons de faibles énergies sont captés par le matériau qui émet un photon de fréquence et d'énergie doublées.

De nombreux matériaux ont été étudiés pour ces propriétés et sont actuellement employés dans des dispositifs électro-optiques (Tableau I.4). Cependant trois facteurs sont à considérer pour les comparer. Le premier est leur polarisabilité non-linéaire  $d_{ij}$ , composante d'un tenseur d'ordre 3 qui est proportionnelle à leur susceptibilité non linéaire de second ordre,  $\chi^{(2)}_{ij} = 2 * d_{ij}$ . Le second est leur seuil de dommage optique (LIDT : Light Induced Damage Threshold), qui quantifie la puissance d'un faisceau laser auquel peut être soumis le matériau avant de se détériorer. Un bon matériau possède à la fois une forte polarisabilité non-linéaire ainsi qu'un seuil de dommage optique élevé. Le quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  possède un coefficient  $d_{11}$  faible cependant il possède un seuil de dommage optique supérieur à de nombreux autres matériaux. Enfin, le dernier paramètre à prendre en compte est la longueur de cohérence  $L_c$  correspondant à la distance de propagation du laser dans le matériau pour laquelle l'intensité du faisceau de seconde harmonique est maximale, celle-ci étant fortement dépendant de la longueur d'onde incidente du laser. Ce paramètre est à prendre en compte lors de la réalisation d'un dispositif car une lame trop épaisse verra son signal de seconde harmonique chuter. Dans ce tableau on peut donc voir que les matériaux possédant un fort coefficient  $d_{ij}$  possèdent un faible seuil de dommage optique et vice-versa, par exemple  $\text{LiNbO}_3$  possède un  $d_{33}$  de -41.7pm/V mais ne résiste pas au-delà de 0.1GW/cm<sup>2</sup>. On peut noter que  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  possédant un très bon seuil de dommage optique (11.2GW/cm<sup>2</sup>) est aussi un très bon matériau piézoélectrique ( $d_{33} = 9.3\text{pC/N}$ ).

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Matériau	Symétrie	$d_{ij}$ (pm/V)	LIDT (GW/cm <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub> quartz- $\alpha$	32 - D <sub>3</sub>	$d_{11} = 0.335$	1.2
KTiOPO <sub>4</sub> (KTP)	3m - C <sub>3v</sub>	$d_{31} = 1.4$ $d_{32} = 2.65$ $d_{33} = 10.7$	0.7
KTiOAsO <sub>4</sub> (KTA)	mm2 - C <sub>2v</sub>	$d_{31} = 2.8$ $d_{32} = 4.5$ $d_{33} = 16.2$	0.1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (KDP)	$\bar{4}2d$ - D <sub>2d</sub>	$d_{36} = 0.39$	0.3
LiNbO <sub>3</sub> (LNO)	3m - C <sub>3v</sub>	$d_{22} = 2.46$ $d_{31} = -4.64$ $d_{33} = -41.7$	0.1
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (LBO)	3m - C <sub>3v</sub>	$d_{31} = \pm 0.67$ $d_{32} = \pm 0.85$ $d_{33} = \pm 0.04$	11.2
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ADP)	$\bar{4}2m$ - D <sub>2d</sub>	$d_{36} = 0.47$	0.4
BaTiO <sub>3</sub>	4mm - C <sub>4v</sub>	$d_{33} = 6.8$ $d_{31} = 15.7$ $d_{51} = 17.0$	0.54
BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (BBO)	3m - C <sub>3v</sub>	$d_{31} = 0.16$ $d_{22} = 2.22$	4.6

*Tableau I.4 : Propriétés d'optique non-linéaires de plusieurs matériaux classés par leur famille cristalline pour un faisceau laser incident infrarouge à 1064nm et d'une impulsion de 25ns<sup>62-63-64-65</sup>*

### I.1.4. Relations structure-propriétés dans les homéotypes du quartz- $\alpha$

Les propriétés piézoélectriques et d'optique non-linéaire ont été étudiées dans la famille des homéotypes du quartz- $\alpha$ . L'amélioration des propriétés piézoélectriques est liée à la distorsion du réseau et à la densité électronique de ces matériaux (Tableau I.5), alors que l'augmentation des propriétés d'optique non linéaire provient de la polarisabilité des nuages électroniques des éléments constitutifs de ces matériaux.

Matériau	$c/a$	$\delta^\circ$	$\rho_e$ ( $e^-/\text{\AA}^3$ )	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{11}$ (pC/N)	$d_{14}$ (pC/N)	$k$ (%)
SiO <sub>2</sub>	2.20	16.3	0.795	4.5	4.6	2.3	0.7	8
AlPO <sub>4</sub>	2.22	17.6	0.780	5.8	4.8	3.3	1.6	11
GaPO <sub>4</sub>	2.25	23.3	1.022	6.1	6.6	4.5	1.9	16
GaAsO <sub>4</sub>	2.28	26.2	1.171	8.5	8.6	5.5	-	22
GeO <sub>2</sub>	2.20	26.0	1.178	7.43	6.65	5.7	3.82	-

*Tableau I.5 : Propriétés structurales diélectriques et piézoélectriques des homéotypes du quartz, les valeurs absentes n'ont pas encore été mesurées*<sup>18-26-29-30-28-66-67-68</sup>

La valeur du coefficient de couplage électromécanique  $k$  de GeO<sub>2</sub> est estimée autour de 20% compte tenu de ses valeurs d'angles  $\theta$  et  $\delta$ . On peut alors comparer l'évolution du coefficient  $k$  des homéotypes du quartz en fonction de leur angle de pont inter-tétraédrique (Figure I.8). Les solutions solides entre deux composés voient généralement leurs propriétés varier linéairement en fonction de leur composition chimique. Ainsi une solution solide Si<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> possède en théorie de meilleures propriétés que SiO<sub>2</sub> pur, et ceci d'autant plus que le taux de germanium est élevé.

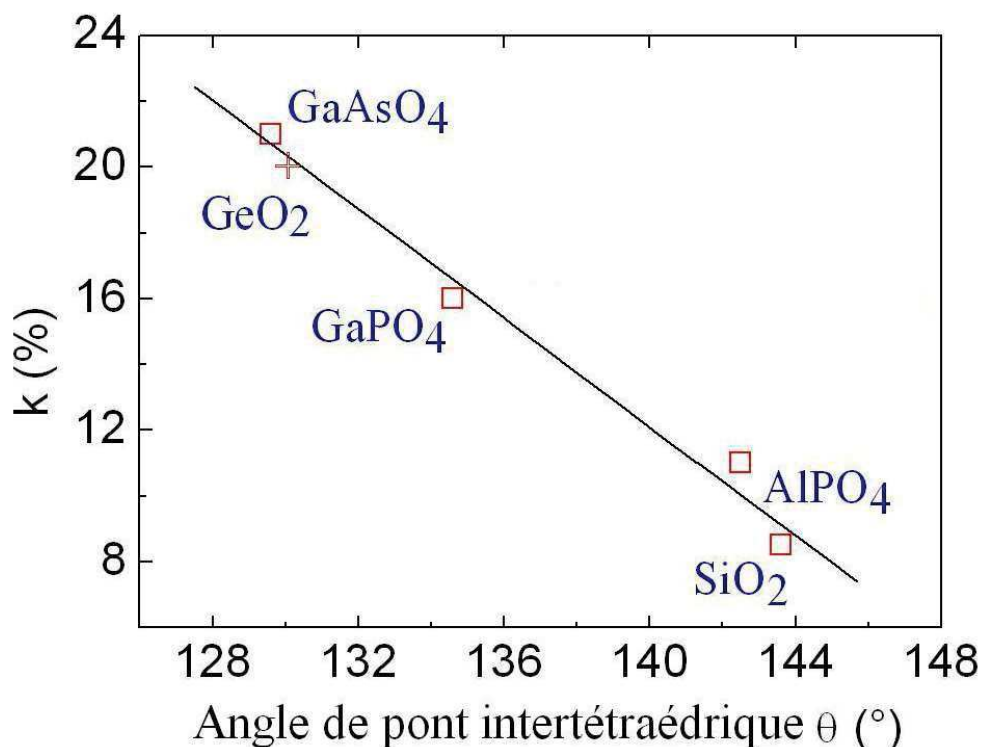


Figure 1.8 : Coefficient de couplage électromécanique  $k$  de plusieurs homéotypes du quartz en fonction de leur angle de pont inter-tétraédrique  $\theta$  (valeur estimée pour GeO<sub>2</sub>)

En ce qui concerne l'optique non-linéaire, les études pour les homéotypes du quartz sont récentes, néanmoins il y a bien une augmentation des propriétés dans la famille mais cette fois-ci reliée à la polarisabilité du matériau (Tableau I.6). Le seuil de dommage optique de ces matériaux reste du même ordre de grandeur, celui-ci étant fortement fonction de la qualité cristalline du matériau dans une même famille.

Matériau	$\chi^{(2)}_{11}$ (pm/V)	Lc ( $\mu$ m)	LIDT (GW/cm <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub>	0.67	20.5	1.2
AlPO <sub>4</sub>	0.97	21.2	1.18
GaPO <sub>4</sub>	2.17	14.98	1.5
GaAsO <sub>4</sub>	7.5 $\pm$ 1.5	6.45	0.93

Tableau I.6 : Propriétés d'optique non-linéaire dans les homéotypes du quartz<sup>69-70</sup>

Aucune mesure d'optique non-linéaire n'a été réalisée sur GeO<sub>2</sub> cependant une valeur théorique de  $\chi^{(2)}$  à 0K a été calculée à 2.912pm/V<sup>71</sup>. Ici encore la substitution du silicium par le germanium devrait augmenter les propriétés d'optique non-linéaire du quartz de manière proportionnelle à sa teneur en germanium.

Une voie d'amélioration du matériau est donc l'obtention de solutions solides, la taille des cations influençant grandement les propriétés piézoélectriques du matériau. Ainsi substituer le silicium par des éléments encore plus volumineux que le germanium est un moyen, à teneur égale à son équivalent en germanium d'obtenir de meilleures propriétés. L'étain situé en dessous du germanium dans la même colonne de la classification périodique pourrait être un bon candidat ainsi que plusieurs éléments de la première ligne du bloc d. En ce qui concerne l'optique non-linéaire la polarisabilité est un facteur prépondérant, l'étain devrait être un très bon candidat ayant sa couche 4d saturée. Les éléments de la première ligne du bloc d formant des hybridations assez particulières et différentes des  $sp^3$  formées naturellement dans le quartz- $\alpha$   $SiO_2$  sont très polarisables, ce qui permettrait également d'obtenir de bonnes propriétés d'optique non-linéaire.

### **I.2. Amélioration des propriétés du quartz- $\alpha$ par synthèse de solutions solides**

#### **I.2.1. Les monocristaux à base de quartz- $\alpha$ $SiO_2$ dans la nature**

La famille des matériaux de structure quartz- $\alpha$  de type  $AO_2$  possède jusqu'à présent deux composés purs  $SiO_2$  et  $GeO_2$ . Pour  $GeO_2$  seule la forme rutil est présente dans la nature car c'est la seule phase stable à basse température<sup>16</sup>. Cependant le quartz  $SiO_2$  comporte souvent des éléments chimiques étrangers dans sa structure, ces éléments possèdent une certaine solubilité dans la structure quartz- $\alpha$  qui est souvent très faible. La teneur en éléments chimiques étrangers au silicium et à l'oxygène dans un cristal de quartz naturel est étroitement dépendante des conditions géologiques (pression et température) de formation des roches qui contiennent ce cristal. Cette teneur est également dépendante des éléments chimiques composant les roches avoisinantes, que les courants hydrothermaux peuvent partiellement dissoudre et en piéger les composants dans la structure quartz- $\alpha$  lors du refroidissement. D'une région à l'autre les teneurs en éléments étrangers peuvent être très différentes (Tableau I.7).

# CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Provenance	Al	Ge	Sn	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Norvège	518	7.12	0.12	10.3	0.075	0.86	1.15	LD
Norvège	112	1.42	0.034	14.5	0.013	0.16	0.37	1.45
Norvège	106	3.24	0.031	5.28	0.016	0.51	0.31	2.09
Norvège	201	2.05	0.11	14.5	0.049	0.39	3.24	-
Norvège	106	1.49	0.021	5.29	0.009	0.09	0.27	2.17
Norvège	134	0.97	0.027	24.4	0.009	0.12	0.23	2.26
Norvège	41	1.59	0.031	6.35	LD	0.11	0.15	5.42
Norvège	64	1.89	0.018	8.68	LD	0.09	0.64	5.73
Namibie	636	5.58	0.016	1.59	LD	0.16	0.37	6.46
Brésil	75	NM	NM	1.0	NM	NM	NM	3.2
Brésil	241.4	6.0	NM	17.6	NM	NM	0.63	1.80
Brésil	123.2	2.2	NM	14.4	NM	NM	0.20	LD
Brésil	135.4	2.4	NM	10.0	NM	NM	LD	LD
Brésil	577.0	21.6	NM	LD	NM	NM	0.32	LD
Brésil	156	NM	NM	2.7	NM	NM	NM	3.7
Islande	3200	NM	NM	1.5	NM	NM	NM	NM
Allemagne	285	NM	NM	32	NM	NM	NM	34
Etats-Unis	72	NM	NM	66	NM	NM	NM	NM
Argentine	26.10	56.52	NM	6.84	NM	NM	LD	LD
Argentine	14.80	24.15	NM	5.55	NM	NM	LD	LD
Argentine	62.92	77.10	NM	LD	NM	NM	0.64	1.35
Argentine	23.38	38.10	NM	LD	NM	NM	3.03	LD
Croûte terrestre	82300	1.5	2.3	5650	120	102	950	56300

*Tableau I.7 : Traces d'éléments chimiques (en ppm) détectées par ICP-MS ou ICP-AES dans des cristaux de quartz provenant de différents lieux et abondance moyenne de ces éléments dans la croûte terrestre (LD = en dessous de la limite de détection, NM = non mesuré)<sup>72-73-74-</sup>*

75-76

Ces éléments étrangers peuvent entrer de différentes manières dans la structure quartz, chaque centre paramagnétique est distinguable en RPE<sup>77</sup>. Certains éléments très abondants comme le titane entrent plus difficilement que d'autres beaucoup moins abondants tels que le

germanium. Il y a les sites en substitution du silicium, appelés S0, S1, S2 ou S3, ceux-ci diffèrent par le contre-ion qui entre dans la structure avec le cation qui se substitue à  $\text{Si}^{4+}$  pour conserver la structure électriquement neutre. Si le cation est au degré d'oxydation +4 il s'agira d'un site S0 (qui peut s'accompagner de lacunes d'oxygène dans le cas d'un degré d'oxydation +3), sinon il sera S1, S2 ou S3 (au degré d'oxydation +3) si le contre ion est respectivement le lithium, l'hydrogène ou le sodium. La deuxième manière pour un élément chimique d'entrer dans la structure quartz est l'insertion entre les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Les sites interstitiels sont de deux types : tétraédrique régulier appelé I4 ou octaédrique déformé appelé I6 (Figure I.9). Leur occupation par un élément chimique étranger dépendra de sa taille.

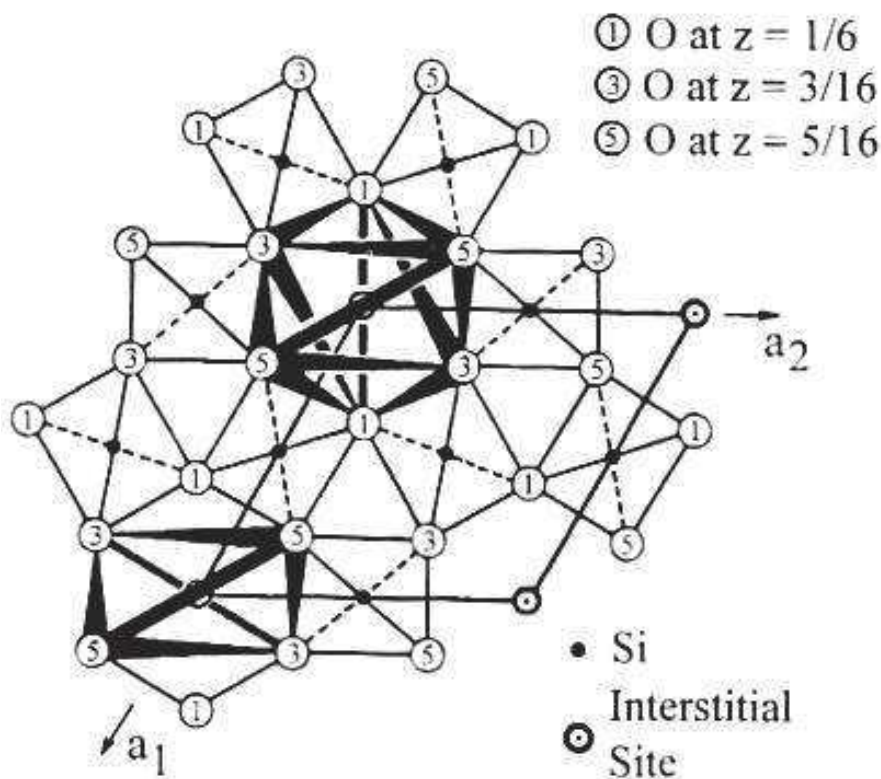


Figure I.9 : Sites interstitiels dans la structure quartz- $\alpha$ <sup>78</sup>

Dans le cas d'une solution solide entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{GeO}_2$  par exemple, les cations  $\text{Ge}^{4+}$  occupent donc des positions S0 de la structure quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$ . L'insertion d'éléments étrangers dans le quartz induit souvent une coloration. En effet lorsqu'il y a des transferts électroniques entre impuretés chimiques au sein de la maille cristalline du quartz, selon l'énergie nécessaire à cette transition, une partie du spectre de la lumière visible peut être absorbé ce qui se traduit par une coloration du cristal de quartz. Ceci peut se produire même à très faible concentration d'éléments étrangers (Tableau I.8). Nous ne parlerons ici que des colorations dues à des



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

atomes étrangers à la structure quartz- $\alpha$  car il peut y avoir également des inclusions de minéraux étrangers qui absorbent ou diffusent la lumière<sup>79</sup>.







Type de quartz et référence	Couleur	Site du cation étranger	Centre impliqué	Photographie de cristaux de quartz naturels colorés
Citrine <sup>80</sup>	Jaune, orange ou brun	Fe <sup>3+</sup>	S1, S2, S3, I6	
Améthyste <sup>81</sup>	Violet	Fe <sup>4+</sup> et Fe <sup>2+</sup>	S0 (Fe <sup>4+</sup> ) I6 (Fe <sup>2+</sup> )	
Quartz vert <sup>82</sup>	Vert bouteille	Fe <sup>2+</sup>	I6	
Quartz fumé <sup>83</sup>	Gris à marron	Al <sup>3+</sup>	S0 (accompagnés de lacunes d'oxygène) S1, S2, S3	
Quartz rose <sup>84</sup>	Rose	Fe <sup>2+</sup> et Ti <sup>4+</sup>	I6 (Fe <sup>2+</sup> ) S0 (Ti <sup>4+</sup> )	
Quartz bleu <sup>85</sup>	Bleu	Co <sup>2+</sup>	I4	

Tableau I.8 : Quelques variétés colorées de quartz avec leurs impuretés chimiques

Les quartz verts sont rares dans la nature et se trouvent presque exclusivement sous forme polycristalline à cause de la métastabilité de Fe<sup>2+</sup> en solution. Ainsi de nombreux éléments chimiques sont susceptibles d'entrer dans la structure du quartz- $\alpha$  SiO<sub>2</sub>, le rôle du « cristallogéniteur » étant de créer les conditions thermodynamiques favorables à l'incorporation d'éléments étrangers au sein de cette structure cristalline. En vue des applications piézoélectriques, l'empilement de tétraèdres doit être conservé de manière à vibrer sans pertes d'énergie. Ainsi seuls les éléments se substituant en S0, formant des solutions solides sont à considérer. Le site du silicium peut aisément être occupé par un atome d'aluminium, on appelle cela le « poison » du quartz car celui-ci diminue les propriétés

piézoélectriques du matériau en raison de la taille du tétraèdre  $\text{AlO}_4$  légèrement inférieure à  $\text{SiO}_4$ . De plus les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont accompagnés de petits cations ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  généralement) ou de lacunes d'oxygène (ce qui colore le quartz en quartz fumé) de manière à garder la neutralité électrique de la structure. Dans le cas des cations, ceux-ci viennent se placer sur des sites interstitiels alors que les lacunes d'oxygène brisent l'empilement des tétraèdres. Ces deux effets sont néfastes pour la piézoélectricité qui nécessite une propagation d'ondes acoustiques au sein du matériau de manière uniforme. En ce qui concerne l'optique non linéaire la position des atomes étrangers ou des éventuelles lacunes n'est pas primordiale, seule compte la polarisabilité du matériau dans son ensemble. Dans tous les cas le germanium, occupant une position  $S0$  est un bon candidat pour les propriétés piézoélectriques et d'optiques non-linéaire.

## I.2.2. Etat de l'art des solutions solides synthétiques

### I.2.2.a. Solution solides $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$

Les solutions solides  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  sont d'un grand intérêt car elles peuvent croître par épitaxie sur un germe de quartz  $\text{SiO}_2$  pur, le pseudo-binaire  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  quant à lui est connu depuis les années 1960 (Figure I.10).

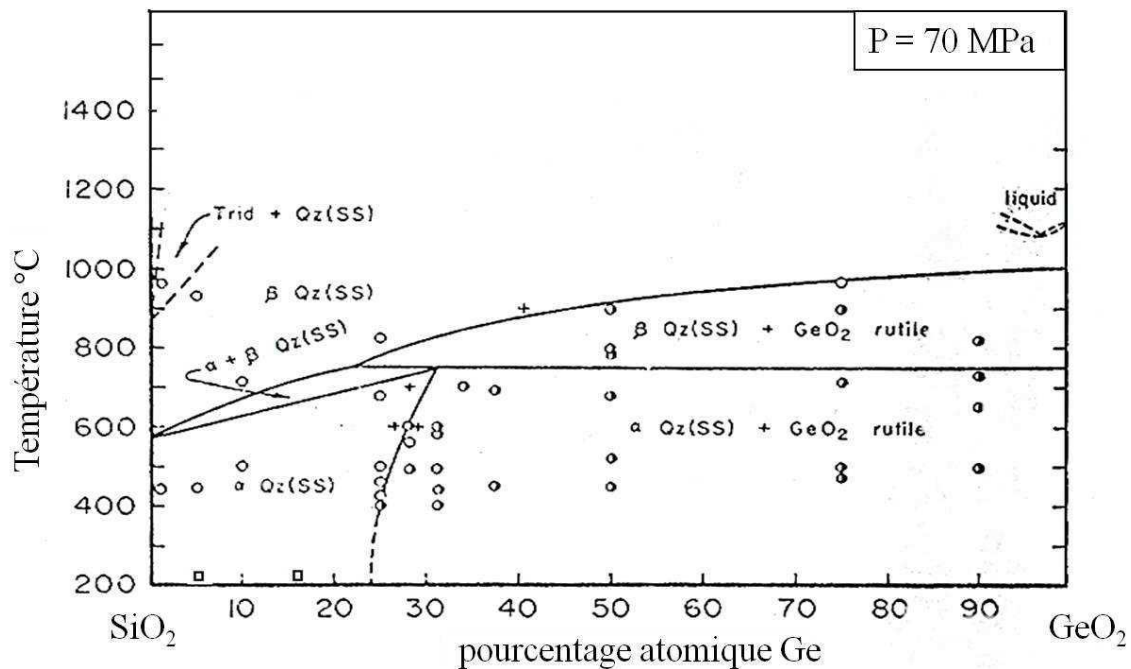


Figure I.10 : Pseudo-binaire  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  expérimental<sup>86</sup>

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Ce diagramme a été déterminé expérimentalement avant d'être calculé grâce à l'outil informatique dans les années 1990 (Figure I.11).

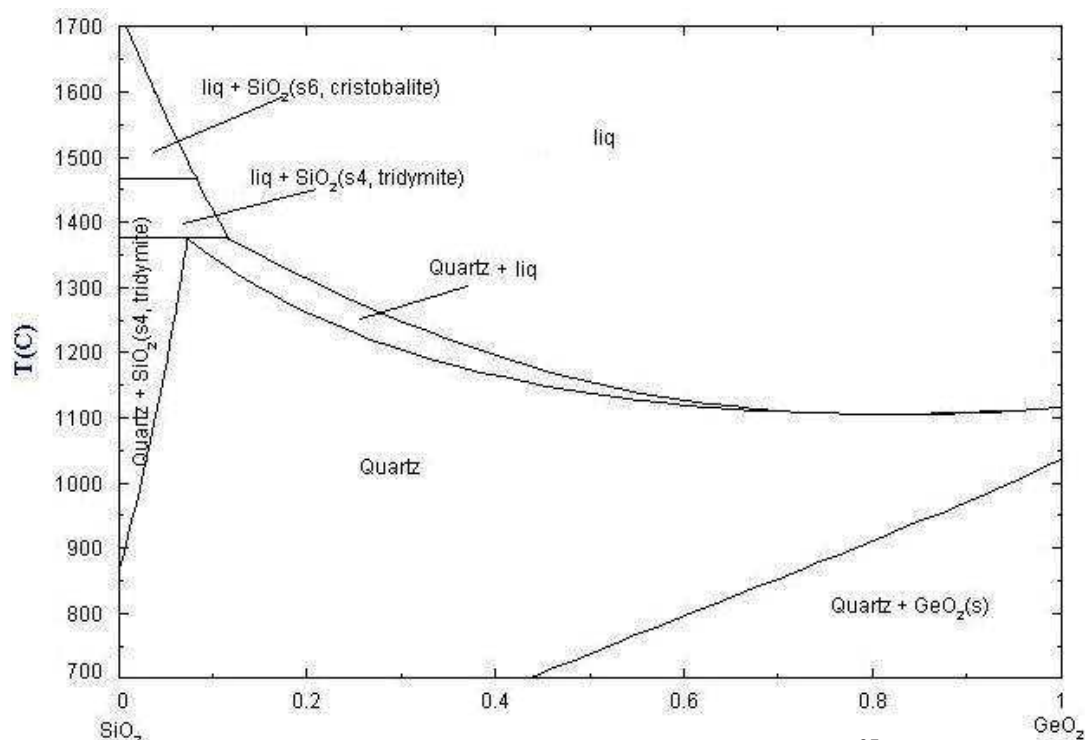


Figure I.11 : Pseudo-binaire  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$  théorique<sup>87</sup>

Des monocristaux de  $\text{GeO}_2$  ainsi que de solutions solides  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  quartz- $\alpha$  ont été synthétisés par la technique du flux<sup>88</sup> ainsi que par la voie hydrothermale<sup>89-90-91</sup>. Les travaux de thèse de V. Ranieri ont permis une grande avancée dans le domaine avec la réalisation de nombreux cristaux de taille centimétrique (Figure I.12), cette thèse constitue donc la suite de ces travaux.

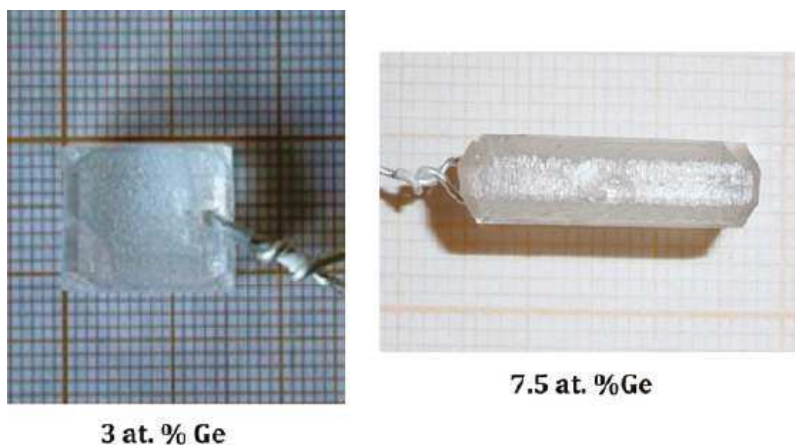


Figure I.12 : Monocristaux de  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  quartz- $\alpha$  obtenus par croissance hydrothermale<sup>92</sup>

Lors de ce travail, la dissolution de cette solution solide a été étudiée en conditions hydrothermales dans l'eau pure<sup>93</sup> puis la stabilité thermique a été étudiée par spectroscopie

Raman, tout comme l'évolution du spectre avec la teneur en germanium dans cette solution solide (Figure I.13). Cette étude montre que lorsque le taux de germanium augmente, la transition de phase quartz- $\alpha$  - quartz- $\beta$  se décale vers les hautes températures augmentant ainsi la stabilité de la phase piézoélectrique de type quartz- $\alpha$ .

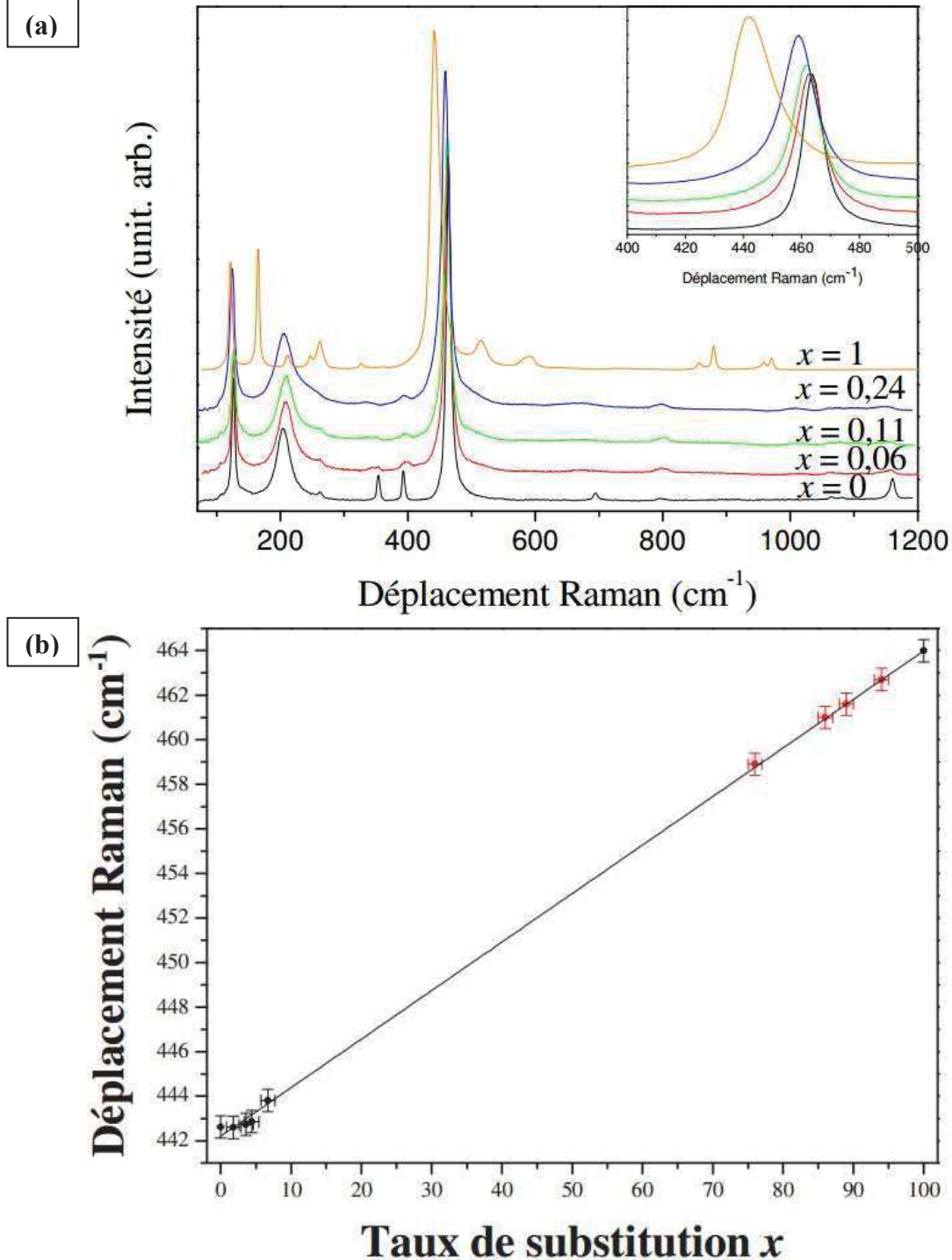


Figure I.13 : Evolution du spectre Raman de  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  en fonction de  $x$ , teneur en germanium (a) et déplacement Raman du pic principal correspondant au mode de vibration O-Si/Ge-O dans le tétraèdre tracé dans le pseudo- binaire  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  (b)<sup>94-95</sup>

Une équipe en Roumanie a synthétisé des cristaux ayant une teneur jusqu'à 30% en germanium<sup>28</sup> (500°C en zone de dissolution, 450°C en zone de croissance dans NaOH 0.5M à 2700bar) en démontrant par différents résultats de croissance cristalline que l'augmentation du taux de germanium est lié à la température de dissolution dans l'autoclave. Les constantes élastiques du matériau ont été mesurées dans des cristaux contenant jusqu'à 7% en germanium<sup>96</sup> et la diminution linéaire de ces constantes jusqu'à GeO<sub>2</sub><sup>97</sup> semble se confirmer comme prévu par la théorie<sup>98</sup>. Enfin la solubilité de GeO<sub>2</sub> dans le quartz a même été démontrée jusqu'à 40% avec des cristaux obtenus sous très haute pression<sup>224</sup>.

### I.2.2.b. Solutions solides SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>

Cette même équipe en Roumanie a démontré l'existence de la phase quartz- $\alpha$  Si<sub>(1-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> jusqu'ici encore inconnue<sup>19</sup>. Des cristaux ont été obtenus jusqu'à 1% atomique d'étain (Figure I.14).



*Figure I.14 : Monocristal de quartz contenant 1% de SnO<sub>2</sub><sup>20</sup>*

Ces études montrent qu'une faible teneur en étain repousse la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  vers 600°C, ce qui montre l'efficacité supérieure de l'étain par rapport au germanium vis-à-vis de la distorsion structurale et les conséquences sur les propriétés qui en découlent. En comparaison 1% de germanium dans une structure quartz- $\alpha$  repousse la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  de 573°C à 580°C. Les cristaux ont été obtenus en solution aqueuse avec des minéralisateurs (NaOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) pour des pressions allant de 1000bar à 1500bar et des températures de croissance allant de 350°C à 370°C sur des germes (001) de SiO<sub>2</sub> quartz- $\alpha$ . Une étude par diffraction des rayons X de quelques cristaux de différentes teneurs montre une augmentation linéaire des paramètres de maille.

### I.2.2.c. Solutions solides SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

En ce qui concerne le titane élément se substituant facilement dans la nature au silicium par diffusion<sup>99</sup>, de nombreux travaux ont fait le lien entre pression et température de refroidissement des courants hydrothermaux avec la teneur en titane dans le quartz grâce à ce que l'on appelle un géo-thermo-baromètre<sup>100</sup>, étalon indiquant la pression et la température de formation du quartz d'après sa teneur en titane. Cet élément tout comme le zirconium, entre naturellement à de faibles teneurs dans le quartz mais ne dépasse pas la concentration donnée par le géo-thermo-baromètre au risque de cristalliser sous forme de rutile TiO<sub>2</sub> ou de zircon ZrO<sub>2</sub> à l'intérieur du cristal (Figure I.15). Des cristaux de faibles teneurs en titane ont été obtenus expérimentalement en milieu hydrothermal H<sub>2</sub>O avec ou sans NaCl pour des températures de 600°C à 800°C permettant de mieux calibrer le géo-thermo-baromètre. Cette concentration se calcule grâce à la relation suivante<sup>101</sup> :

$$\log \text{Ti(ppm)} = -0.27943 * \frac{10^4}{T} - 660.53 \left( \frac{P^{0.35}}{T} \right) + 5.6459$$

Jusqu'ici les cristaux les plus riches en titane observés, contenant 0.33% en masse en TiO<sub>2</sub> (0.25% atomiques) ont été formés à une température de 1000°C à 2000bar<sup>102</sup>. Le titane entre bien dans le réseau cristallin du quartz en substitution du silicium comme détecté depuis de nombreuses années par RPE<sup>103-104</sup>.



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

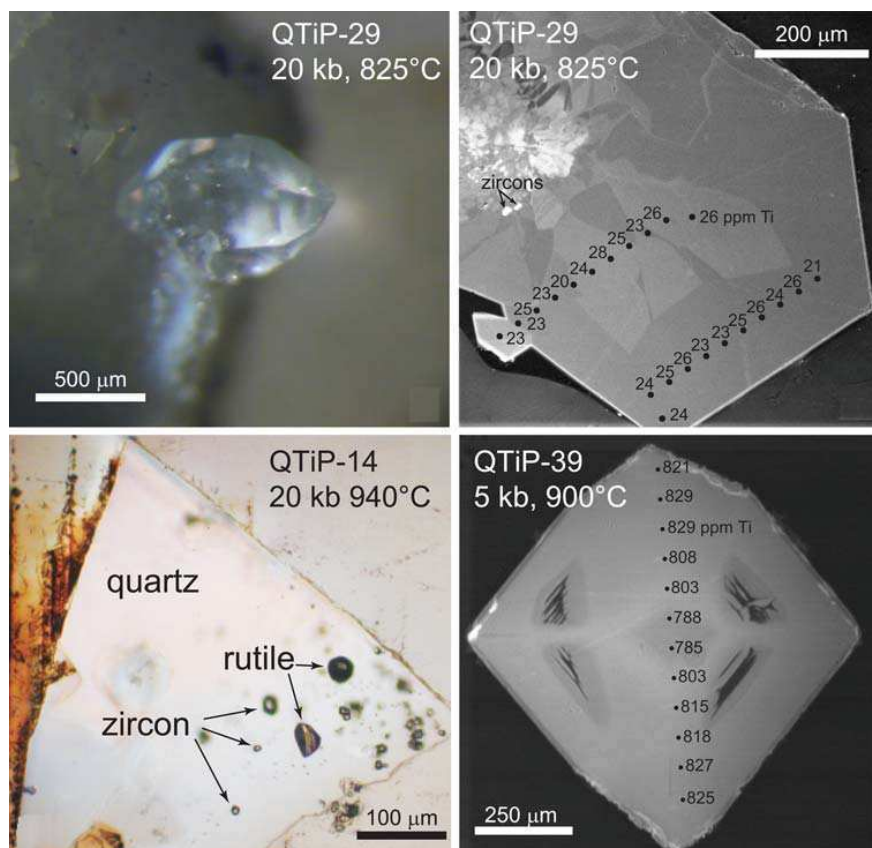


Figure I.15 Monocristaux de quartz enrichis au titane et au zirconium<sup>105</sup>

### I.2.3. Présentation de ce travail de thèse

#### I.2.3.a. Synthèse et étude des propriétés de $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ de structure quartz- $\alpha$

La croissance hydrothermale de monocristaux de  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  quartz- $\alpha$  n'étant pas encore bien maîtrisée, la variation de différents paramètres de croissance tels que la pression, la température, le taux de germanium du corps-mère mais également la nature et la concentration du solvant seront étudiés, afin d'obtenir des cristaux les plus riches possibles en germanium. L'apport de la spectroscopie infrarouge aidera à optimiser ces paramètres en déterminant la présence et la nature des groupements  $-\text{OH}$  présents dans ces cristaux pour différentes conditions de croissance. De plus, les propriétés piézoélectriques, bien que prévues par la théorie supérieures à celles de  $\text{SiO}_2$  quartz- $\alpha$  n'ayant pas encore été mesurées le seront. Les propriétés d'optique non linéaire quant à elles n'ont jamais été étudiées sur des monocristaux de ce type, celles-ci seront donc mesurées sur des cristaux qui auront été obtenus par croissance hydrothermale.

### I.2.3.b. Etude de nouvelles phases quartz avec de l'étain

Les monocristaux de quartz enrichis à l'étain ayant été très peu étudiés, le procédé permettant d'obtenir ces cristaux sera amélioré. Des essais de croissance cristalline à l'étain et au germanium seront tentés pour essayer d'augmenter la proportion d'étain dans le matériau possédant déjà une maille cristalline agrandie par la présence de germanium. Une fois ces cristaux obtenus, ceux-ci seront caractérisés par EPMA.

### I.2.3.c. Etude de nouvelles phases quartz avec des éléments du bloc d

Les éléments du bloc d sont responsables de propriétés telles que la catalyse, la ferroélectricité ou le magnétisme. Les croissances cristallines avec des métaux de transition en substitution au silicium seront étudiées dans le but de combiner les propriétés existantes (piézoélectricité et optique non-linéaire) avec de nouvelles propriétés pour la structure de type quartz. Il faut tout d'abord choisir judicieusement les éléments qui seraient susceptibles d'entrer dans la structure quartz en comparant leur rayon ionique avec ceux qui entrent déjà dans la structure cristalline du quartz (Tableau I.9).

Elément	Rayon ionique (Å)	Configuration électronique
Si	0.26	[Ne] 3s <sup>0</sup> 3p <sup>0</sup>
Ge	0.39	[Ar] 4s <sup>0</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>0</sup>
Sn	0.55	[Kr] 5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>0</sup>
Ti	0.42	[Ar] 4s <sup>0</sup> 3d <sup>0</sup> 4p <sup>0</sup>
V	Pas de données	[Ar] 4s <sup>0</sup> 3d <sup>1</sup> 4p <sup>0</sup>
Cr	0.41	[Ar] 4s <sup>0</sup> 3d <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>
Mn	0.39	[Ar] 4s <sup>0</sup> 3d <sup>3</sup> 4p <sup>0</sup>
Fe	Pas de données	[Ar] 4s <sup>0</sup> 3d <sup>4</sup> 4p <sup>0</sup>

*Tableau I.9 : Rayons ioniques de quelques éléments de charge +4 et de coordinence 4 avec leur configuration électronique<sup>106</sup>*

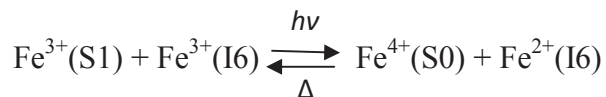
Les éléments de la première ligne du bloc d susceptibles de se trouver en coordinence 4 pour une charge 4+ ont tous des rayons ioniques similaires. Pour des raisons de toxicité du chrome, aucune croissance cristalline contenant du chrome ne sera étudiée ici. Le fer quant à lui possède un degré d'oxydation IV très instable en solution, ce candidat n'a pas non plus été



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

retenu pour nos tests. Dans l'améthyste naturelle,  $\text{Fe}^{4+}$  en substitution du silicium provient d'un phénomène de transfert électronique entre  $\text{Fe}^{3+}$  en S1 et  $\text{Fe}^{3+}$  en I6. L'améthyste est donc issue de la citrine qui a subi une irradiation selon la réaction suivante réversible par chauffage<sup>107</sup> :



Les candidats restants sont donc le titane, le vanadium et le manganèse. En ce qui concerne le titane, les travaux ayant été effectués par des géochimistes reproduisent les conditions géologiques de formation de quartz. Aucun essai de croissance hydrothermale de monocristaux de quartz- $\alpha$   $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$  n'a été tenté dans des solvants plus agressifs que l'eau salée. Les faibles teneurs obtenues proviennent du fait que le rutil  $\text{TiO}_2$  possède une faible solubilité dans l'eau<sup>108</sup>. La nature du corps-mère sera optimisée afin d'obtenir des phases plus solubles que le rutil  $\text{TiO}_2$  ; l'emploi des solvants tels que la soude ou le carbonate de sodium, conditions qui n'existent pas dans la nature pourraient également déplacer l'équilibre défini par le géo-thermo-baromètre. Le manganèse quant à lui bien que peu stable en solution au degré d'oxydation +4 possède sous cette forme le même rayon ionique que  $\text{Ge}^{4+}$ , il pourrait très bien entrer dans la structure quartz dans les mêmes proportions que le germanium si on arrive à dissoudre en milieu hydrothermal un corps-mère qui contient  $\text{Mn}^{4+}$  et à le stabiliser en solution. Le vanadium tout comme le manganèse possède de nombreux degrés d'oxydation, le complexe  $\text{VO}_4^{4-}$  qui colore la solution en brun peut être facilement obtenu en milieu très alcalin<sup>109</sup>. Le rayon ionique du vanadium IV en coordinence 4 n'a pas été mesuré néanmoins cette espèce bien que rare, existe dans certains types de kaolinites<sup>110</sup>.

En considérant que  $\text{GaAsO}_4$  est le matériau le plus distordu qui puisse exister, avec un rayon ionique moyen de 0.4025Å on peut supposer pouvoir substituer en théorie jusqu'à 89% de titane dans le quartz et seulement 49% pour l'étain en faisant varier linéairement le rayon ionique moyen en fonction de la composition. Le manganèse ayant un rayon ionique identique au germanium pourrait être entièrement soluble. Quant au vanadium dont le rayon ionique dans ces conditions est inconnu mais pouvant être estimé entre celui du chrome et celui du titane à 0.415Å, pourrait se substituer autour de 92%. Différents essais de croissance hydrothermale seront réalisés afin d'incorporer des métaux de transition dans la structure quartz- $\alpha$  lors de ce travail de thèse.

---

## CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

---

<b>II.1. Croissance hydrothermale.....</b>	<b>45</b>
II.1.1. Croissance hydrothermale du quartz- $\alpha$ SiO <sub>2</sub> .....	45
II.1.2. Croissance hydrothermale de solutions solides isotypes du quartz- $\alpha$ au laboratoire.....	49
II.1.2.a. Les autoclaves de croissance hydrothermale.....	49
II.1.2.b. Dispositifs de contrôle et de sécurité.....	54
II.1.2.c. Synthèse des matériaux précurseurs.....	57
<b>II.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux.....</b>	<b>58</b>
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	58
II.2.1.a. Diffraction des rayons X sur poudre.....	58
II.2.1.b. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	63

II.2.1.c. Diffraction des rayons X sur monocristal en chambre de Laue.....	66
II.2.2. Microscopie électronique avec analyses chimiques.....	68
II.2.2.a. Interactions électrons-matière.....	68
II.2.2.b. Microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie.....	69
II.2.2.c. Microsonde de Castaing.....	71
II.2.3. Techniques spectroscopiques.....	74
II.2.3.a. Principe de la spectroscopie.....	74
II.2.3.b. Spectroscopie Raman.....	76
II.2.3.c. Spectroscopie infrarouge.....	79
<b>II.3. Mesure des propriétés physiques des matériaux.....</b>	<b>82</b>
II.3.1. Propriétés piézoélectriques.....	82
II.3.2. Propriétés optiques.....	87
II.3.2.a. Mesure du $\chi^{(2)}_{11}$ par la méthode des franges de Maker.....	87
II.3.2.b. Seuil de dommage optique.....	90

Ce chapitre explique le principe et le fonctionnement du matériel utilisé lors de ce travail de thèse, celui-ci comporte trois parties. Dans un premier temps il présentera l'appareillage pour la synthèse du quartz- $\alpha$  comprenant la croissance hydrothermale en autoclave haute et très haute pression ainsi que les dispositifs de contrôle et de sécurité liés à l'utilisation des hautes pressions puis la synthèse des matériaux précurseurs appelés « corps-mères » en four.

La seconde partie regroupera les techniques de caractérisations physico-chimiques comprenant la diffraction des rayons X sur poudre pour analyser les phases contenues dans les corps-mères et les résidus de croissance, la diffraction des rayons X sur monocristal pour analyser la structure de nouveaux composés cristallins, la diffraction en chambre de Laue pour vérifier l'orientation de lames cristallines, la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX pour visualiser et connaître la composition des résidus de croissance, la microsonde de Castaing pour connaître la composition chimique précise des cristaux, la spectroscopie Raman pour connaître la composition d'un cristal enrichi au germanium et enfin la spectroscopie infrarouge pour connaître la quantité de groupements OH dans les cristaux.

Enfin dans la dernière partie de ce chapitre nous verrons les dispositifs de mesure des propriétés physiques de ces matériaux : la mesure des propriétés piézoélectriques sur lames nues ou métallisées de ces matériaux, le montage optique permettant de mesurer les propriétés optiques non linéaires ( $\chi^{(2)}_{11}$ ) par la technique des franges de Maker et le dispositif expérimental pour mesurer le seuil de dommage optique de ces matériaux.

### II.1. Croissance hydrothermale

#### II.1.1. Croissance hydrothermale du quartz- $\alpha$ SiO<sub>2</sub>

Le terme hydrothermal provient de la géologie et désigne à la base un courant d'eau chaude souterrain transportant des minéraux dissous. C'est en copiant ce procédé naturel que les premiers cristaux synthétiques de quartz- $\alpha$  ont vu le jour au milieu des années 1800 grâce aux travaux de Schafhült (1845) et Sénarmont (1851). Au début des années 1900 Spezia<sup>111</sup> développa cette technique pour mettre au point le premier procédé de croissance hydrothermale de quartz. Pour atteindre les conditions thermodynamiques nécessaires à une telle croissance ils ont utilisés des enceintes fermées contenant du silicate de sodium en

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

solution aqueuse et un germe de quartz- $\alpha$  naturel. En appliquant une différence de température sur leur dispositif 320°C-350°C d'un côté et 165°C-180°C de l'autre ils ont obtenus des cristaux d'environ 15mm sur une longue période de 200 jours.

Ce n'est qu'à l'aube de la seconde guerre mondiale que la demande en quartz- $\alpha$  explosa avec le début de ses applications dans le domaine piézoélectrique. Des procédés similaires furent mis au point en Allemagne<sup>112</sup> et en Angleterre (W.A. and Nora Wooster)<sup>113</sup> puis ont été repris aux USA (Sawyer, Bell Lab), en Russie (Vni-isims) au Japon (Kunitomi, Taki, Yamanashi University) et en France (SICN) durant la guerre froide (Figure II.1).

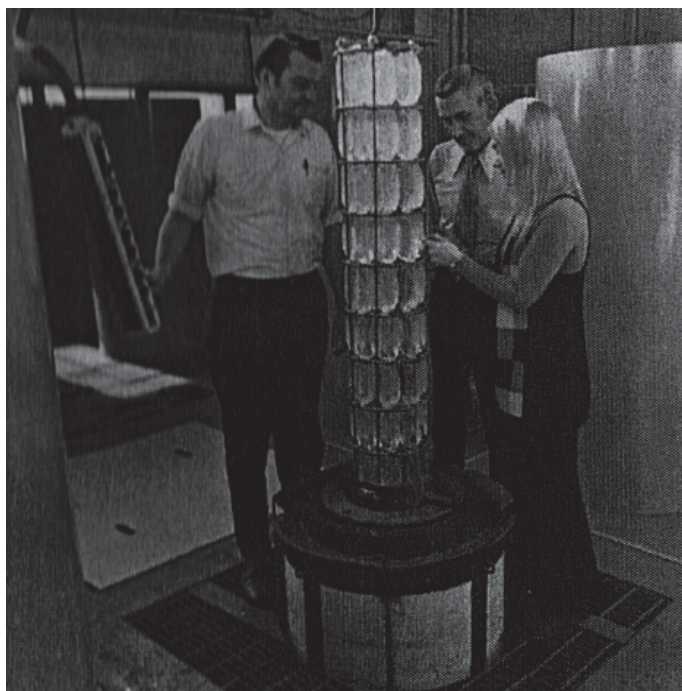


Figure II.1 : Fabrication industrielle de quartz chez Bell<sup>114</sup>

Le procédé actuel de croissance hydrothermal du quartz- $\alpha$  ( $\text{SiO}_2$ ) utilise la technique du gradient vertical de température. Il est effectué dans une enceinte métallique appelée autoclave conçue pour résister à de hautes pressions. L'autoclave se divise en deux zones, une zone chaude (T2) dans la partie inférieure de l'autoclave où les nutriments se dissolvent et la solution hydrothermale se charge en minéraux dissous, et une zone froide (T1) dans la partie supérieure de l'autoclave où sont fixés les germes de quartz- $\alpha$  et où se déroule la croissance cristalline. On nommera par la suite ces deux zones, zone de dissolution et zone de croissance. Ce type d'autoclave ( $T_2 > T_1$ ) est adapté pour la croissance de matériaux ayant une solubilité directe, dans le cas contraire la croissance s'effectue en zone chaude, comme avec les matériaux de type  $\text{ABO}_4$  homeotypes du quartz. Ces autoclaves sont remplis d'une solution aqueuse permettant la dissolution des minéraux ; cette solution contient des minéralisateurs tels

que NaOH ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  au niveau industriel bien que des solvants de type potasse, chlorures ou fluorures<sup>115</sup> de métaux alcalins ou d'ammonium ou des borates<sup>116</sup> aient été étudiés. Cette technique consiste à créer par le gradient de température un gradient de solubilité entre la zone chaude et la zone froide, la solution aqueuse ainsi soumise à ce gradient de température entre en mouvement par convection permettant un transport des espèces dissoutes de la zone chaude vers la zone froide. Dans cette zone de plus faible température, la saturation en minéraux devient supérieure à la limite de solubilité ce qui entraîne une cristallisation sur le ou les germes cristallins de même nature que le matériau à recristalliser. On a donc une épitaxie sur germe cristallin qui s'amorce et qui dure tant qu'il y a un apport de minéraux dissous. La pression du système est autogène et dépend du taux de remplissage de l'autoclave ; dans l'eau la pression en fonction de la température et du taux de remplissage peut être lue sur le diagramme de Kennedy (Figure II.2). Au-delà de la température critique du solvant, dépendant de son taux de remplissage, on passe d'un état liquide + gaz (vapeur en dessus du solvant) à un état fluide supercritique monophasé. La variation en pression devient alors linéaire avec la température.

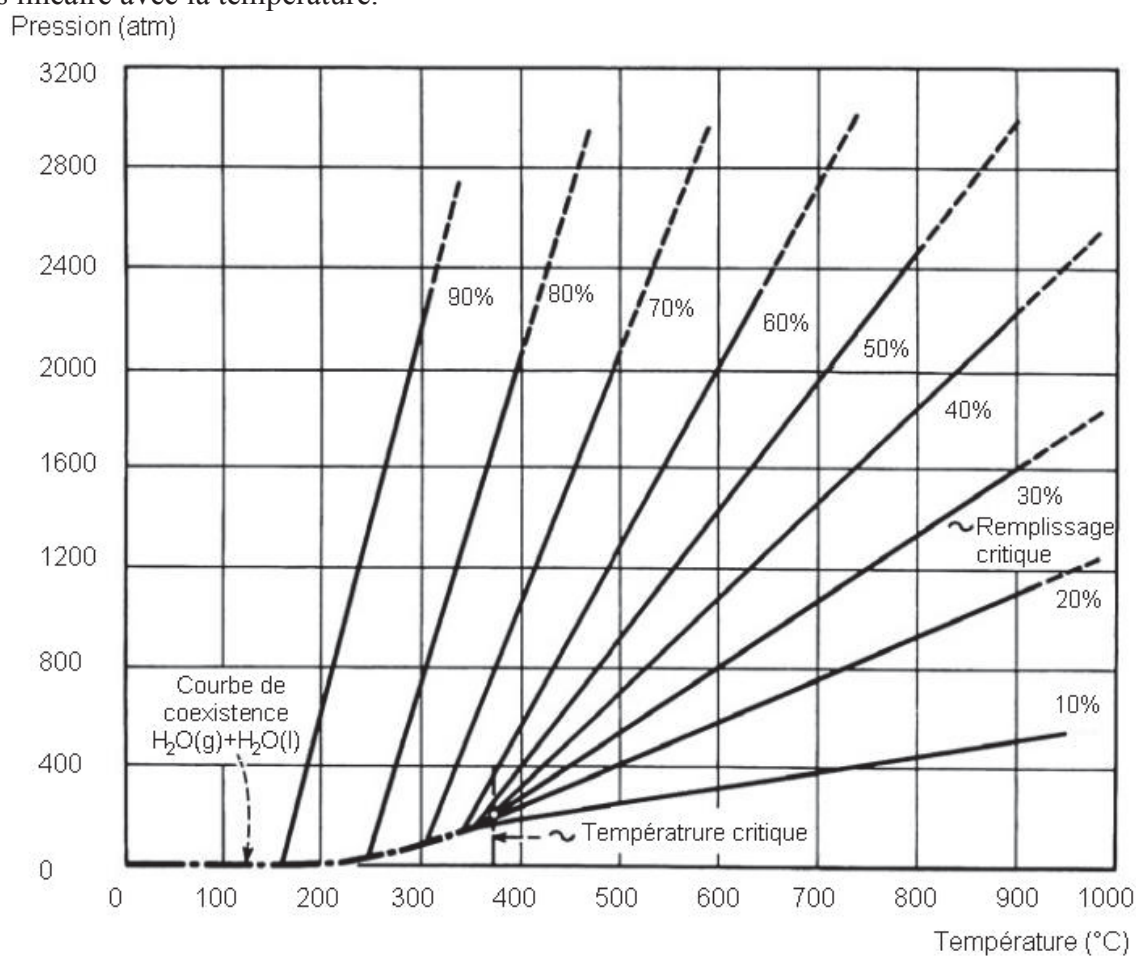


Figure II.2 : Diagramme pression température de Kennedy<sup>117</sup>

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Un diaphragme peut aider à amplifier le gradient de température entre les zones chaudes et froides et diminuer la convection en réduisant la vitesse de transport de matière au sein de l'autoclave. Des thermocouples sont installés en zone chaude et en zone froide pour contrôler précisément le gradient de température. De même des capteurs de pression sont utilisés sur chaque autoclave.

Dimensions : diamètre internes 330mm  
longueur 4000mm  
volume : 360 litres

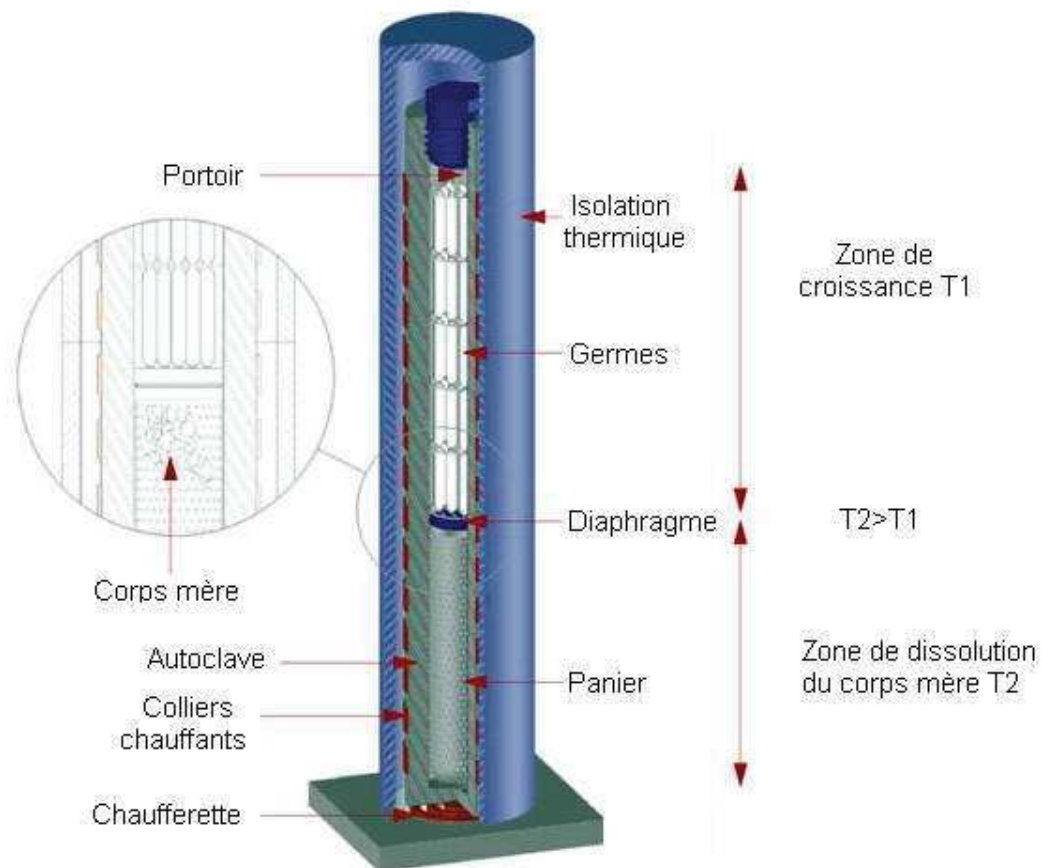


Figure II.3 : Schéma d'un autoclave à gradient vertical de température<sup>118</sup>

Les autoclaves de production industrielle de quartz (Figure II.3) utilisent du quartz naturel comme corps-mère. La durée des cycles de croissance peut aller de quelques semaines à quelques mois dépendant de nombreuses conditions telles que les paramètres thermodynamiques (P, T1, T2), la nature des solvants, le type de matériau à faire croître, l'ouverture du diaphragme, l'orientation cristalline des germes etc. (Tableau II.1).



Paramètres	Haute pression	Basse pression
Température (°C)	360	345
Pression (bar)	1500	700-1000
Gradient (°C)	25	10
Solvant utilisé	NaOH 1M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.8M
Vitesse de croissance sur l'axe Z	1mm/jour	0.4mm/jour

*Tableau II.1 : Conditions de croissance industrielles du quartz- $\alpha$ <sup>119</sup>*

## II.1.2. Croissance hydrothermale de solutions solides isotypes du quartz- $\alpha$ au laboratoire

### II.1.2.a. Les autoclaves de croissance hydrothermale

Depuis la thèse de Vincent Ranieri au laboratoire (2006 - 2009) le laboratoire est équipé d'un autoclave de croissance cristalline dédié aux homeotypes du quartz. Pour ce travail de thèse ayant pour but d'explorer le domaine des très hautes pressions (1500bar - 3000bar), un nouvel autoclave a été mis en place fin 2012. Les autoclaves industriels en acier se passivent sous forme d'acmite (NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) lors des croissances impliquant un minéraliseur contenant du sodium. Dans le cas de nos autoclaves, un matériau de type inconel a été utilisé. Ce type d'acier à base de nickel est un matériau beaucoup moins sensible à la corrosion, il s'oxyde en surface pour donner des oxydes de nickel (NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) très stables. L'avantage réside dans le fait que cette couche d'oxydes sera stable même en l'absence de sodium ce qui n'est pas le cas avec les autoclaves en acier. Ainsi, des alliages de type inconel constituent les 2 autoclaves de croissance haute pression du laboratoire. Ces alliages sont résistants aux solvants neutres et basiques, raison pour laquelle nous n'effectuons dans ce travail que des synthèses dans des pH compris entre 7 et 14. Les caractéristiques de ces autoclaves sont résumées dans le tableau II.2.



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Autoclave	AE300	TOP100
Fabricant	Autoclave Maxitech	Top Industrie
Utilisation	Haute pression	Très haute pression
Alliage	Inconel 625	Inconel 718
Pression max d'utilisation (bar)	1500	3000
Pression d'éclatement du disque de rupture (bar)	1650	3200
Pression d'éclatement du corps de l'autoclave (bar)	3040	4500
Température max d'utilisation (°C)	500	550
Volume interne (mL)	300	100
Type de chauffage	2 Colliers céramiques (zones du haut et du bas)	2 Colliers céramiques (zones du haut et du bas)
Mesure de pression	Capteur monolithique	Capteur monolithique
Mesure de température	Thermocouple 2 zones	Thermocouple 2 zones

*Tableau II.2 : Caractéristiques des autoclaves du laboratoire*

Ces deux autoclaves sont complémentaires pour explorer des conditions de croissance de 800bar à 3000bar. Nous avons donc dans ce travail ce que l'on appelle les croissances à haute pression comprenant une gamme de 800bar à 1500bar, réalisées dans l'autoclave AE300, et les croissances à très hautes pressions dans une gamme de 1500bar à 2800bar réalisées dans l'autoclave TOP100. Les alliages composant ces deux autoclaves ont des caractéristiques similaires comme le montre le tableau II.3.

Alliage	Inconel 625	Inconel 718
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	8.44	8.19
Point de fusion (°C)	1350	1336
Coefficient de dilatation ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ de 20 à 100°C)	12.8	13
Module de cisaillement (kN/mm <sup>2</sup> )	79	77.2
Module de Young (kN/mm <sup>2</sup> )	205.8	204.9

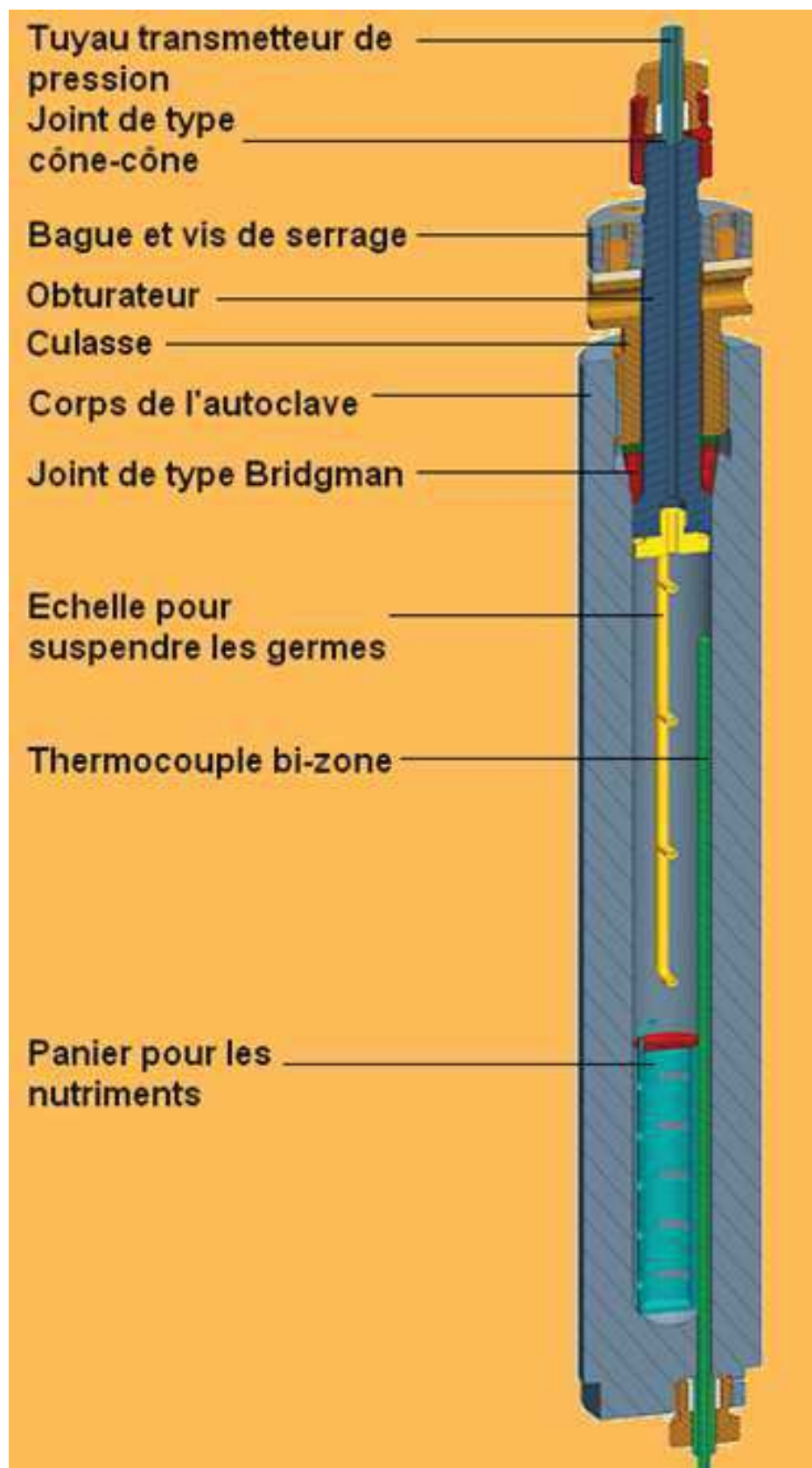
*Tableau II.3 : Caractéristiques des alliages inconel 625<sup>120</sup> et 718<sup>121</sup>*

Il est important de noter la présence de fer beaucoup plus importante dans l'inconel 718 que dans l'inconel 625 (Tableau II.4). Ceci a son importance sur les croissances réalisées comme indiqué plus loin dans cette thèse.

Alliage	Inconel 625	Inconel 718
Ni	58%	49-54%
Cr	20-23%	17-21%
Mo	8-10%	2.8-3.3%
Ta+Nb	3.15-4.15%	4.75-5.5%
Fe	<5%	18-25%
Co	1%	1%

*Tableau II.4 : Composition chimique des alliages inconel 625<sup>122</sup> et 718<sup>123</sup>*

Ces deux autoclaves, bien que de fournisseurs différents possèdent la même géométrie et la même technologie d'ouverture et de fermeture (Figure II.4.). La pression est transmise à un disque de rupture et à un capteur de pression par l'intermédiaire d'un tuyau sur le dessus de l'autoclave. Chaque autoclave de synthèse possède une échelle (Figure II.5) plus ou moins longue pour fixer un ou plusieurs germes cristallins en partie froide. Un thermocouple à deux zones protégé de la solution par un doigt de gant, permet de lire la température en temps réel en partie supérieure (froide) et en partie inférieure (chaude). Un ou plusieurs colliers chauffants sont disposés autour de l'autoclave pour contrôler le gradient de température interne.



*Figure II.4 : Schéma de l'autoclave « TOP100 »*

Ces 2 autoclaves sont équipés d'un petit panier pour contenir le corps-mère nécessaire à la synthèse de monocristaux contenant des cations étrangers au silicium. Ces paniers font également office de diaphragme du fait de leur faible ouverture (Figure II.3.).

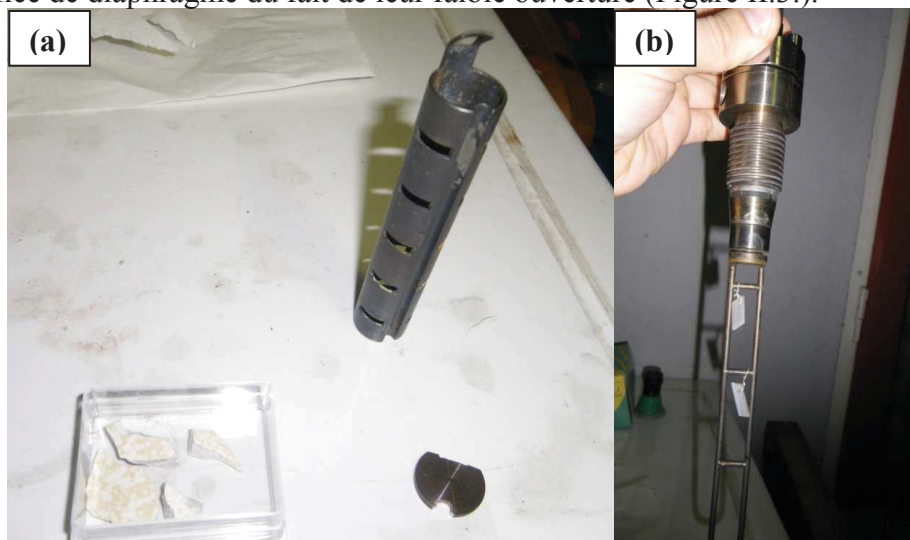


Figure II.5 : panier avec nutriments (a) et échelle pour suspendre les germes (b)

Ces 2 autoclaves ont néanmoins quelques différences : bien qu'étant conçus pour fonctionner à des pressions différentes, le TOP100 possède une enceinte isolante autour des 2 colliers chauffants contrairement à l'AE300. Ce dernier est utilisé généralement avec un seul collier situé en partie basse, le haut de l'autoclave étant donc à nu permet d'obtenir un gradient de température plus élevé qu'en étant isolé thermiquement (figure II.6).

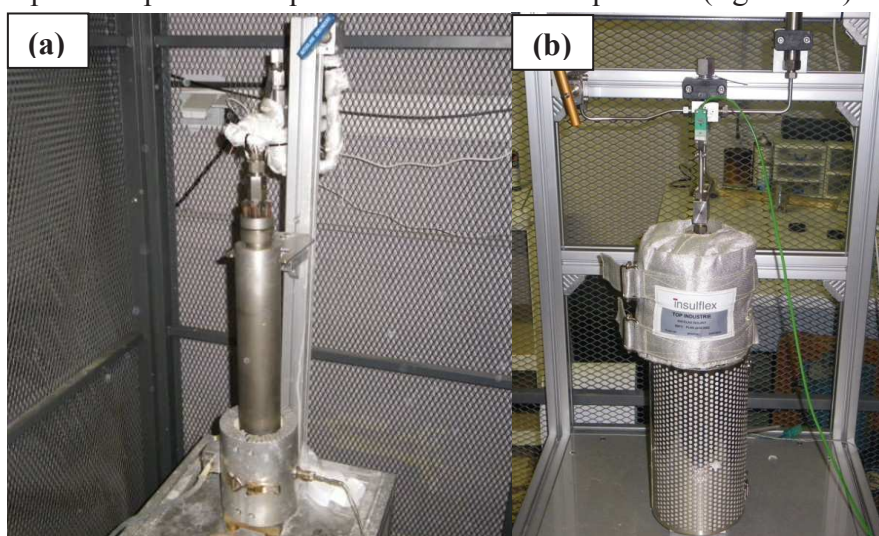
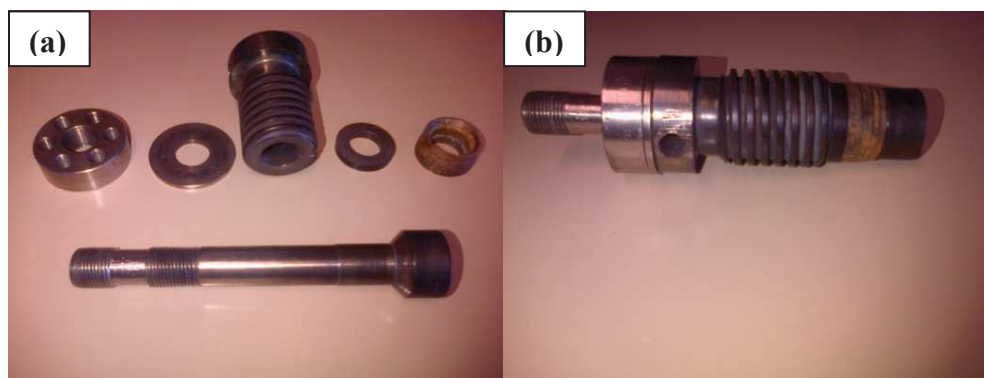


Figure II.6 : Autoclaves « AE300 »(a) et « TOP100 »(b)

Deux types de joints sont présents dans ces autoclaves, des joints de type cône-cône sur les tuyaux transmetteurs de pression, le disque de rupture, les thermocouples, la vanne de purge et le capteur de pression tandis que le joint principal sur l'obturateur est de type Bridgman. Ce dernier est très délicat étant donné qu'il résiste à la pression des deux côtés

(coté corps de l'autoclave et coté canne), il doit être placé délicatement lors de la fermeture de l'autoclave (Figure II.7).



*Figure II.7 : Système de fermeture des autoclaves démonté (a) et monté (b)*

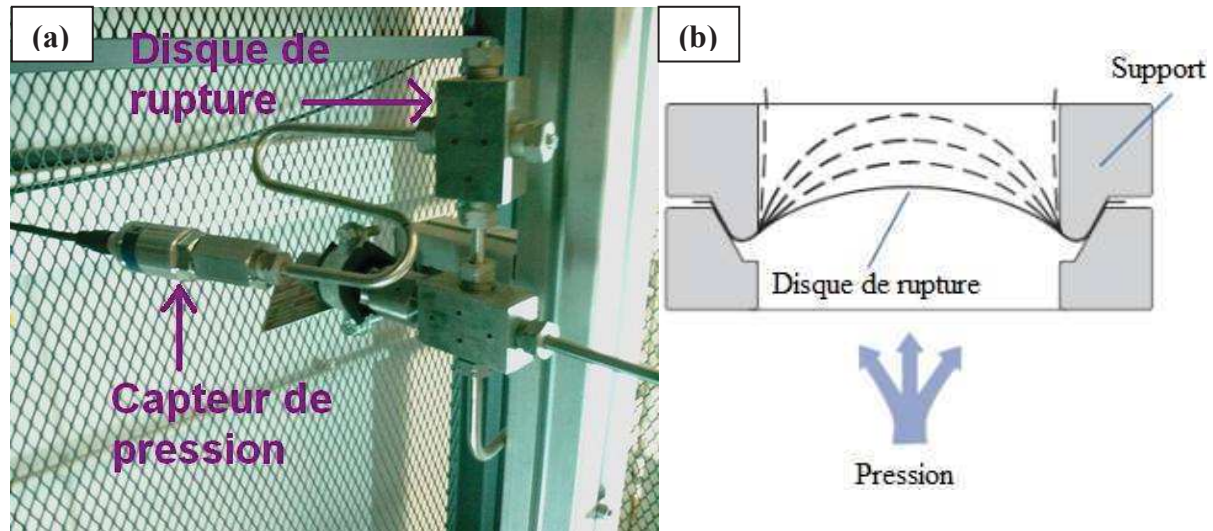
Si une fuite se crée au niveau de ce joint, des dépôts de silice peuvent être à l'origine de rayures lors de l'ouverture de l'autoclave et engendrer des problèmes de fuites sur les croissances suivantes. Les joints de type cône-cône sont un peu plus faciles à positionner, les deux cônes (mâle et femelle) qui font la jointure sont écrasés l'un contre l'autre par un serrage mécanique ce qui est généralement suffisant pour éviter les fuites. Afin d'éviter les déformations il est préférable de recouvrir chaque type de joint régulièrement d'or par dépôt électrolytique, l'or étant un métal mou épousera facilement la forme de la jointure à adopter et comblera aisément les petites aspérités qui peuvent se former. Le joint Bridgman, qui est le principal du système de fermeture à la particularité de voir son efficacité augmentée avec la pression, en effet l'obturateur appuie sur le joint qui est bloqué contre la culasse vissée au corps de l'autoclave. Ce joint s'écrase à mesure que la pression augmente ce qui augmente son étanchéité.

#### II.1.2.b. Dispositifs de contrôle et de sécurité

Les principaux risques dus à l'utilisation de la technologie autoclave viennent du risque de fuite soudaine. Ce risque se traduit par la projection de fluide, très chaud, sous pression, potentiellement dangereux chimiquement et s'accompagnant d'une déflagration sonore. Pour éviter de tels phénomènes chaque autoclave est utilisé à des pressions inférieures aux pressions d'éclatement des disques de rupture, et chaque disque de rupture est calibré à une pression bien inférieure à la pression à laquelle le corps de l'autoclave peut éclater (tableau II.2.). Ce surdimensionnement en termes de pression d'utilisation permet également

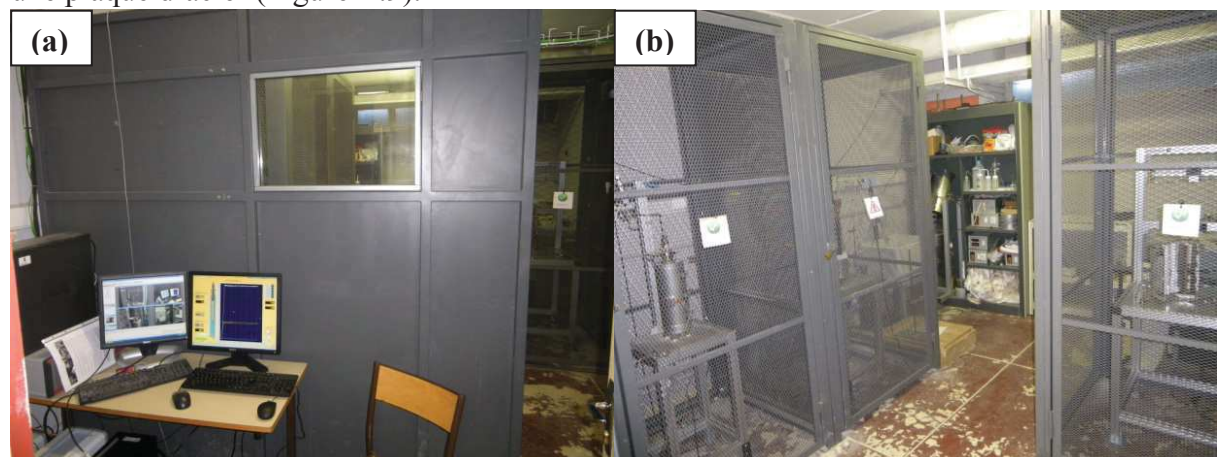


une meilleure tenue face au vieillissement des matériaux. Les disques de ruptures sont des petits disques métalliques qui se bombent sous l'effet de la pression et qui sont calibrés pour se perforer au-delà d'une certaine pression (Figure II.8).



*Figure II.8 : Capteur de pression et disque de rupture (a) et schéma du disque de rupture (b)*

Le deuxième élément de sécurité est la présence de cages d'acier surmontées de plaques d'acier de 5 mm d'épaisseur autour des autoclaves en cas d'explosion de ceux-ci, phénomène qui ne devrait pas arriver grâce à la présence des disques de rupture. Ensuite le poste de pilotage des autoclaves est équipé d'un casque antibruit pour limiter le risque sonore en cas de d'éclatement du disque de rupture, et enfin celui-ci est isolé du reste de la pièce par une plaque d'acier (Figure II.9).



*Figure II.9 : poste de pilotage des autoclaves (a) et cages de sécurité (b)*

Pour limiter le temps de présence de l'expérimentateur dans la salle des autoclaves, le poste de pilotage peut être commandé et surveillé à distance (Figure II.10). Chaque autoclave est surveillé par une caméra ainsi que le poste de pilotage. Les autoclaves sont pilotés par une

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

application du logiciel Labview créée pour cet usage. Ainsi on peut lire à distance les données thermodynamiques telles que la pression et les températures dans les parties hautes et basses de chaque autoclave mais aussi piloter ceux-ci. Il est possible de donner des consignes de températures pour chaque four mais également de programmer des rampes de montée et descente de température.

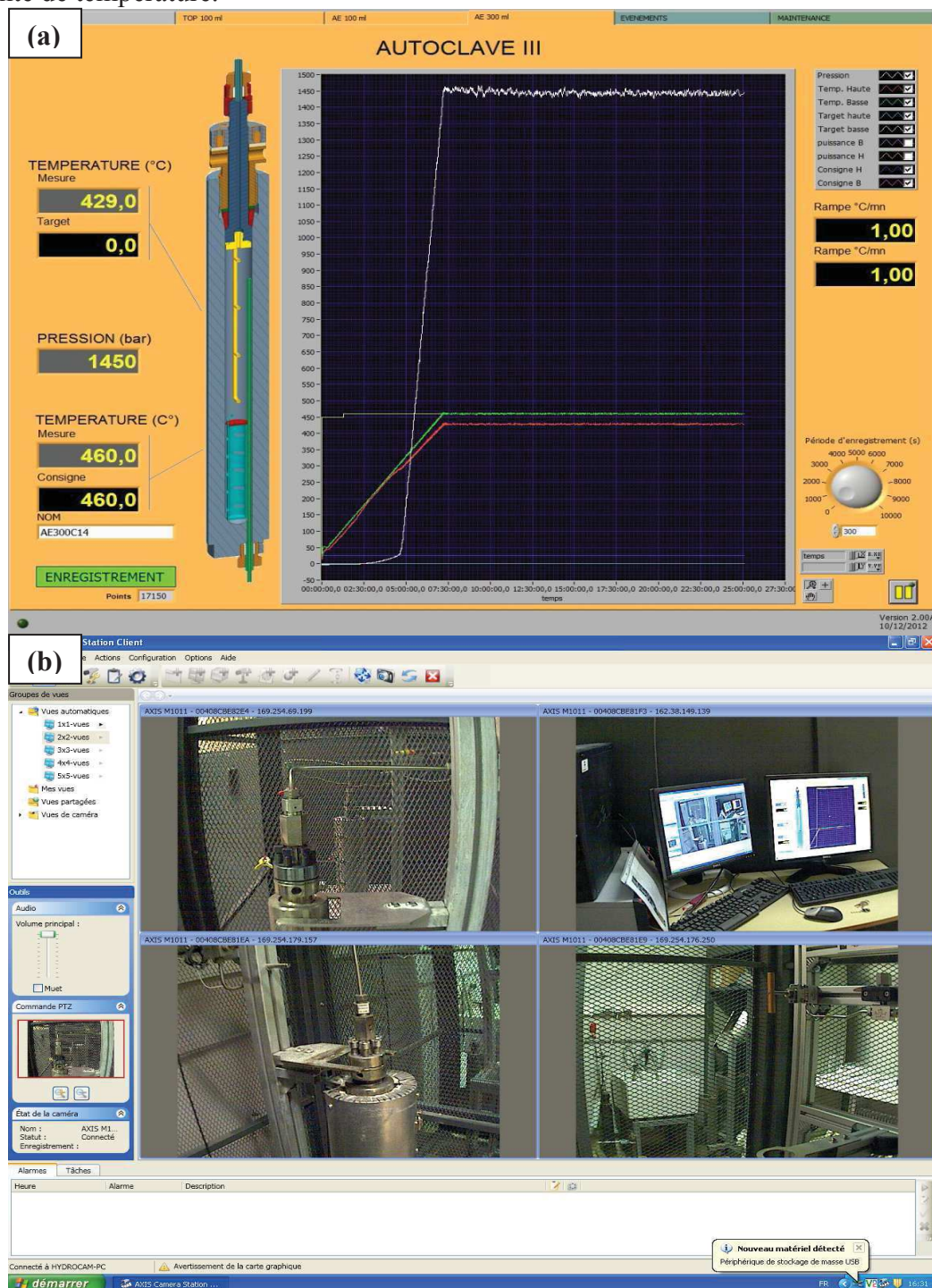


Figure II.10 : Interface Labview pour le pilotage des autoclaves (a) et poste de vidéosurveillance (b)

### II.1.2.c. Synthèse des matériaux précurseurs

La croissance hydrothermale de monocristaux nécessite un apport de matière se dissolvant en partie basse de l'autoclave. Ces solides, qui contiennent les atomes nécessaires à la croissance de monocristaux de quartz enrichis avec d'autres éléments, sont appelés corps-mères. Ils ont été choisis sous forme de solutions solides afin d'homogénéiser les vitesses de dissolution des minéraux contenant les atomes désirés. Ainsi, limiter le nombre de phases à dissoudre dans l'autoclave permet d'homogénéiser les cinétiques de solubilisation, ce qui est préférable si l'on veut garder des proportions atomiques constantes en solution au cours de la croissance. Le quartz  $\text{SiO}_2$  par exemple se solubilise mieux et plus rapidement que le quartz  $\text{GeO}_2$ <sup>90</sup>. De plus une phase vitreuse possède très souvent une solubilité supérieure à son équivalent cristallisé, l'exemple le plus courant est celui du verre de silice et du quartz<sup>124-125</sup>. Pour obtenir des corps-mères vitreux ou partiellement cristallisés, la meilleure technique est la fusion. Pour cela les composés à vitrifier sont pesés sous forme de poudres dans les proportions désirées, mélangés dans un broyeur puis placés dans un creuset en platine. Ils sont ensuite portés à la fusion dans un four de type Nabertherm LHT 04/17 pouvant monter jusqu'à 1750°C (Figure II.11).



*Figure II.11 : Four Nabatherm LHT 04/17 avec creuset de platine*

Selon les précurseurs utilisés différents profils techniques peuvent être programmés en fonction de la température de fusion des différents composés et du type de corps-mère désiré. Une descente en température brusque favorise la vitrification alors qu'une descente lente favorise la cristallisation.



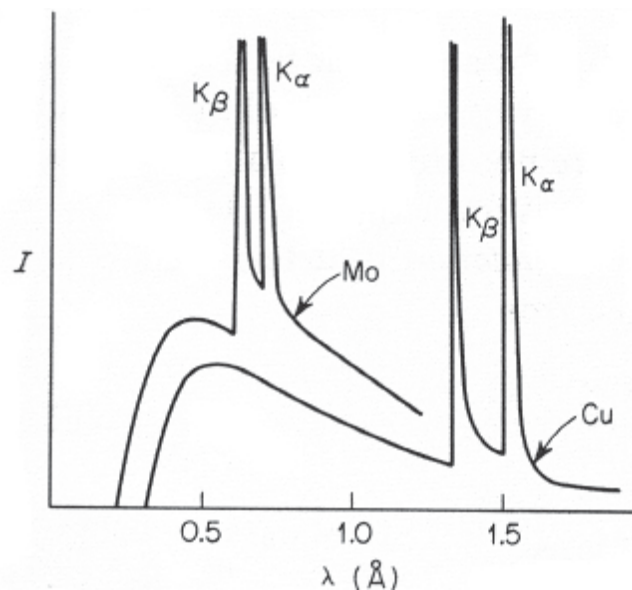
## **II.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux**

### **II.2.1. Diffraction des rayons X**

#### **II.2.1.a. Diffraction des rayons X sur poudre**

##### **Principe**

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique non destructive qui permet l'identification des phases cristallines présentes dans une poudre, mais aussi de connaître diverses informations comme les paramètres de maille d'un cristal ou les positions atomiques. Elle est effectuée sur une poudre, ensemble de cristallites orientés de manière aléatoire qui sont eux-mêmes des petits monocristaux ou polycristaux de taille micrométrique (jusqu'à 50 $\mu\text{m}$ ). La production de rayons X s'effectue par une anticathode métallique (cuivre, molybdène, cobalt ou tungstène généralement), c'est un phénomène qui se produit lorsque des électrons sont envoyés d'une cathode vers une anticathode (ou anode). Cette production se fait de deux manières, tout d'abord les électrons sont freinés par les atomes composant l'anticathode provoquant un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung). Ensuite, ces électrons peuvent exciter les atomes composant l'anticathode qui vont alors émettre des rayons X caractéristiques de l'élément (Figure II.12). Pour les applications telles que la diffraction monocristalline ou polycristalline, les rayons X utilisés sont générés selon un faisceau monochromatique provenant du rayonnement caractéristique de l'anticathode. Pour le cuivre on utilise la raie  $K_\alpha$  (et  $K_\beta$  également si l'appareil n'est pas équipé d'un monochromateur). Dans le cas d'une chambre de Laue on utilisera le fond continu, ou Bremsstrahlung.



*Figure II.12 : Spectre d'émission X du Cuivre et du Molybdène<sup>126</sup>*

Lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique interagit avec le cristal, il se forme des interférences qui peuvent être constructives ou destructives entre les ondes diffusées par les plans atomiques. Ainsi, lorsque deux plans réticulaires séparés par la distance  $d$  sont en condition de diffraction, la géométrie obéit à la loi de Bragg<sup>127</sup> (Figure II.13) :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

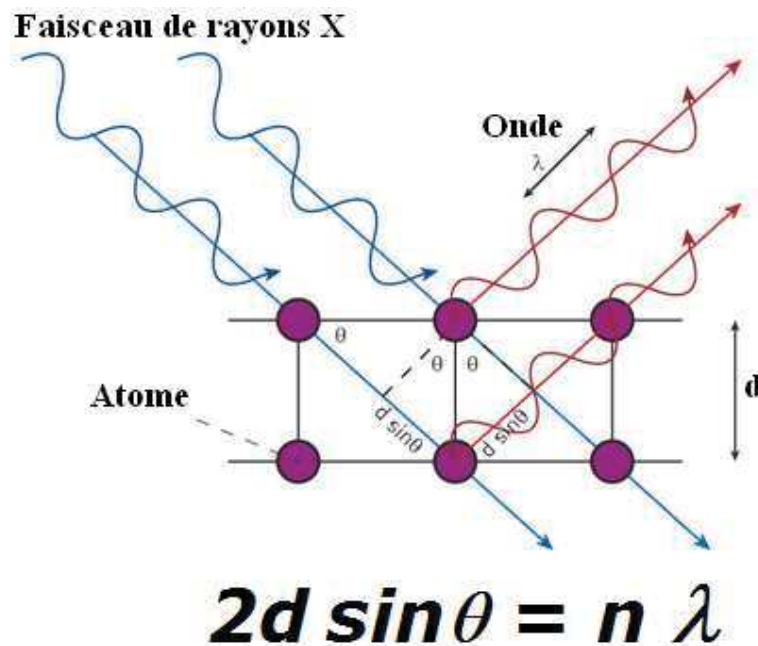
Avec :

$d$  : Distance inter-réticulaire

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X ou angle de Bragg

$n$  : Ordre de diffraction (entier)

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X incidents



*Figure II.13 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X par deux plans réticulaire<sup>128</sup>*

Les plans réticulaires sont définis par leurs indices de Miller  $h, k, l$  liés à leur orientation géométrique au sein du cristal. Le facteur de structure  $F(hkl)$  définit l'intensité diffractée par le plan  $(h, k, l)$ , c'est une grandeur complexe dépendant des positions atomiques et de la nature des atomes composant le plan. On le définit de la manière suivante<sup>129</sup>:

$$F(hkl) = \sum_j^{\text{maille}} f_j \exp\{2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\}$$

$$f_j = f_{0j} \cdot \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Avec :

$F(hkl)$  : Facteur de structure du plan (h, k, l)

$f_j$  : Facteur de diffusion atomique de l'atome j corrigé par le facteur de Debye-Waller

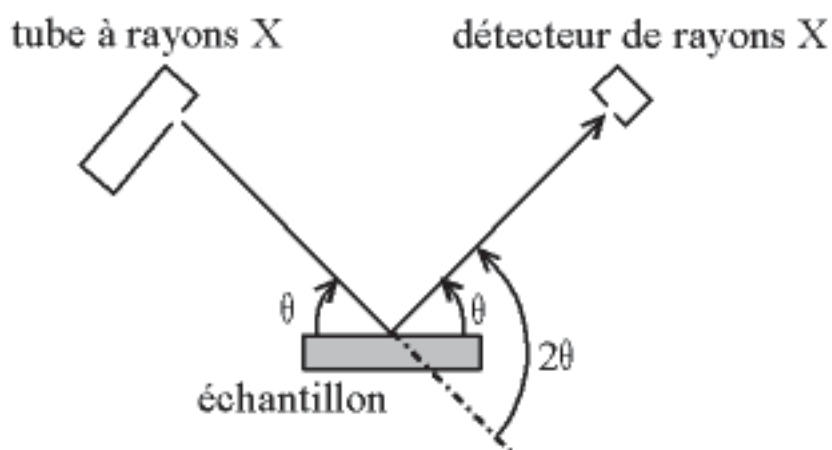
h, k, l : Indices de Miller du plan considéré

$x_j, y_j, z_j$  : Coordonnées de l'atome j

$f_{0j}$  : Facteur de diffusion atomique de l'atome j sans correction

$B_j$  : Facteur de déplacement isotrope de l'atome j

Lors de la diffraction d'une poudre par les rayons X, le tube émettant les rayons X parcourt un angle  $\theta$  et le détecteur parcourt également  $\theta$ , l'échantillon quant à lui reste plan (Figure II.14). L'expérience consiste donc à enregistrer l'intensité diffractée en faisant varier l'angle  $2\theta$  du détecteur par rapport au faisceau incident de rayons X.



*Figure II.14 : Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano*

### Appareillage

L'analyse de la nature des résidus de croissance par diffraction des rayons X est effectuée à l'aide d'un diffractomètre PanAlytical X'pert pro II en condition Bragg-Brentano ( $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ) avec une anticathode de Cuivre comme source de rayons X (Figure II.15). Cet

appareil émet les longueurs d'ondes suivantes : pour  $K\alpha_1 \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  et pour  $K\alpha_2 \lambda = 1.5443 \text{ \AA}$ , la radiation  $K\beta$  du Cuivre est absorbée par un filtre en Nickel. L'appareil est équipé de fentes de Soller de  $0.02 \text{ rad}$  et de fentes de divergence et d'anti-diffusion d'ouverture  $1/8^\circ$  et  $1/4^\circ$  pour délimiter le faisceau de rayons X. Un détecteur bidimensionnel de type X'celerator est employé pour capter le signal diffracté. L'identification des phases cristallines dans l'échantillon s'effectue à l'aide du logiciel X'pert HighScore<sup>130</sup> ; cependant cette identification reste qualitative. Dans notre cas on peut souvent rencontrer des solutions solides mixtes comme du quartz enrichi au germanium. Pour connaître avec précision la composition de la phase il est nécessaire d'effectuer un affinement de structure.

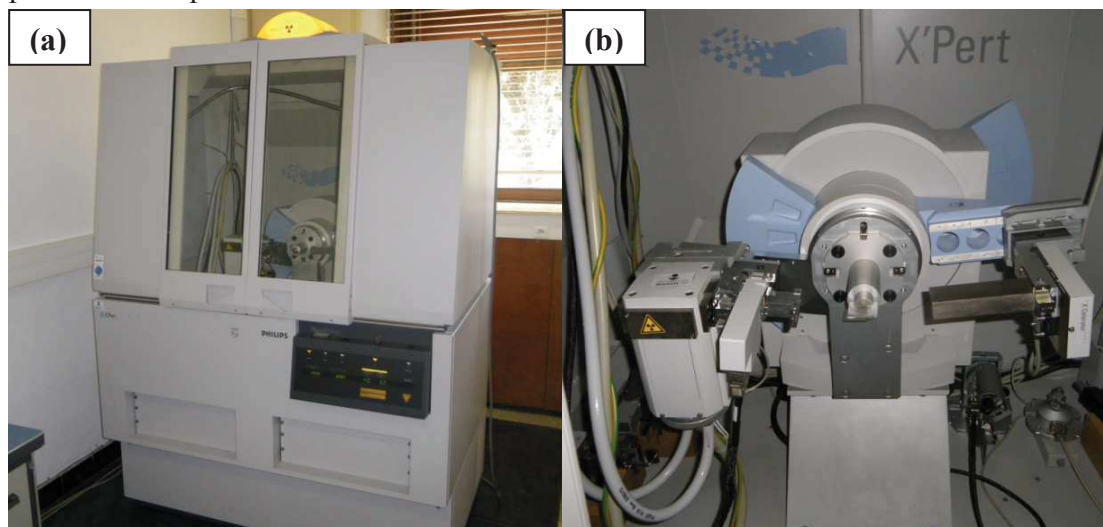


Figure II.15 : Diffractomètre sur poudre Panalytical X'pert pro II (a) et zoom sur la plateforme pour échantillons (b)

### Affinement des paramètres de maille

Lorsque les diffractogrammes obtenus sont de qualité moyenne de par leur faible temps d'acquisition ou lorsqu'il y a plusieurs phases et/ou une grande proportion de phase amorphe il est très compliqué d'effectuer un affinement Rietveld complet. Seuls les paramètres de maille seront affinés par le logiciel Celref V3<sup>131</sup>. Ce logiciel affine les paramètres de maille d'une phase cristalline en comparant la position de plusieurs pics de diffraction au modèle calculé et affine le plan de diffraction. Ensuite si le diffractogramme comporte suffisamment de raies bien formées on peut réaliser un ajustement du profil par la méthode de Le Bail, beaucoup plus précise grâce au logiciel Fullprof<sup>132</sup>. Ces deux algorithmes utilisent la méthode des moindres carrés afin d'affiner les paramètres de maille. Ceux-ci nous permettent de calculer la composition chimique dans le cas d'une solution solide grâce à la loi de Vegard<sup>133</sup>.

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

La méthode de Le Bail beaucoup plus poussée que l'affinement avec le logiciel Celref V3 prend en compte tous points du diffractogramme observés sur le diffractogramme et y adapte l'intensité du diffractogramme calculée. Les algorithmes du logiciel Fullprof tendent à minimiser la différence entre diffractogramme observé et diffractogramme simulé de la manière suivante :

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

Avec :

$S_y$  : Valeur résiduelle minimisée par le logiciel

$i$  : Point du diffractogramme

$w_i$  : Poids statistique de chaque point,  $w_i = \frac{1}{y_i}$

$y_{oi}$  : Intensité observée au point  $i$

$y_{ci}$  : Intensité calculée au point  $i$

Pour juger de la qualité de l'affinement, différents paramètres sont employés :

R-profil :  $R_p = \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum y_{oi}}$

R-profil pondéré :  $R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2} \right\}$

Facteur d'accord  $\chi^2$  :  $\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 = \frac{S_y}{(N-P)}$

Avec :

$$R_e = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum w_i y_{oi}}} + C$$

$N$  : Nombre de points mesurés

$P$  : Nombre de paramètres affinés

$C$  : Nombre de contraintes parmi ces paramètres affinés

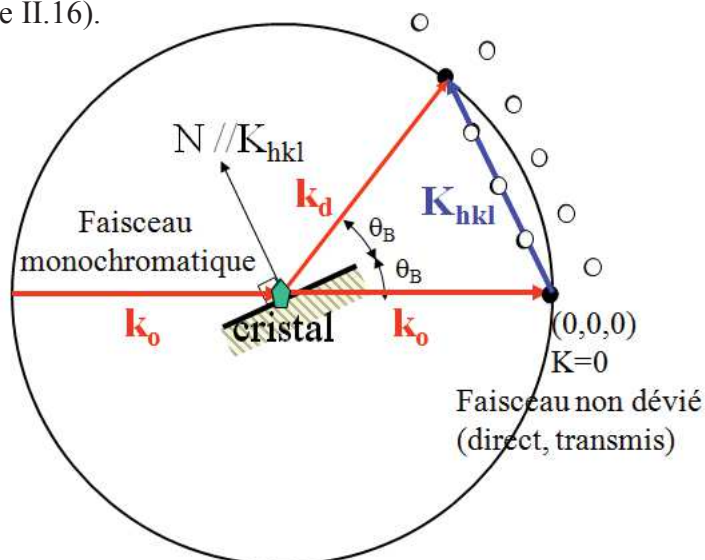
L'intensité intégrée des réflexions n'est pas prise en compte car pour cela il faudrait renseigner la nature et les positions des atomes présents dans la phase cristalline (Méthode de Rietveld). La première chose à affiner est le plan de diffraction commun à toutes les phases puis les paramètres de maille de chaque phase, la forme des pics de diffraction et enfin le fond continu du diffractogramme. La modélisation de la forme des pics de diffraction a été réalisée grâce à la fonction de Thompson Cox Hastings (Pseudo-Voigt avec asymétrie de divergence axiale)<sup>134</sup> en modélisant leur largeur à mi-hauteur de la manière suivante :

Ces paramètres X, Y et Z sont à affiner pour chaque phase cristalline. En plus de cette contribution des paramètres d'asymétrie peuvent modifier la forme des pics de diffraction, ceux-ci peuvent également être affinés.

### II.2.1.b. Diffraction des rayons X sur monocristal

#### Principe

La diffraction des rayons X sur monocristal est une technique qui permet de faire diffracter les plans cristallins dans le monocristal grâce à un faisceau de rayons X monochromatique. Les plans diffractant ainsi pour un certain angle sont ceux situés sur la sphère d'Ewald (Figure II.16).



*Figure II.16 : Représentation en deux dimensions de la sphère d'Ewald dans le cas d'un rayonnement monochromatique*

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Afin de collecter un maximum de taches de diffraction correspondant aux plans inter-réticulaires présents, cristal et détecteur se déplacent selon une géométrie appelée « 4 cercles » (Figure II.17), ce qui permet de couvrir une grande partie de l'espace réciproque.

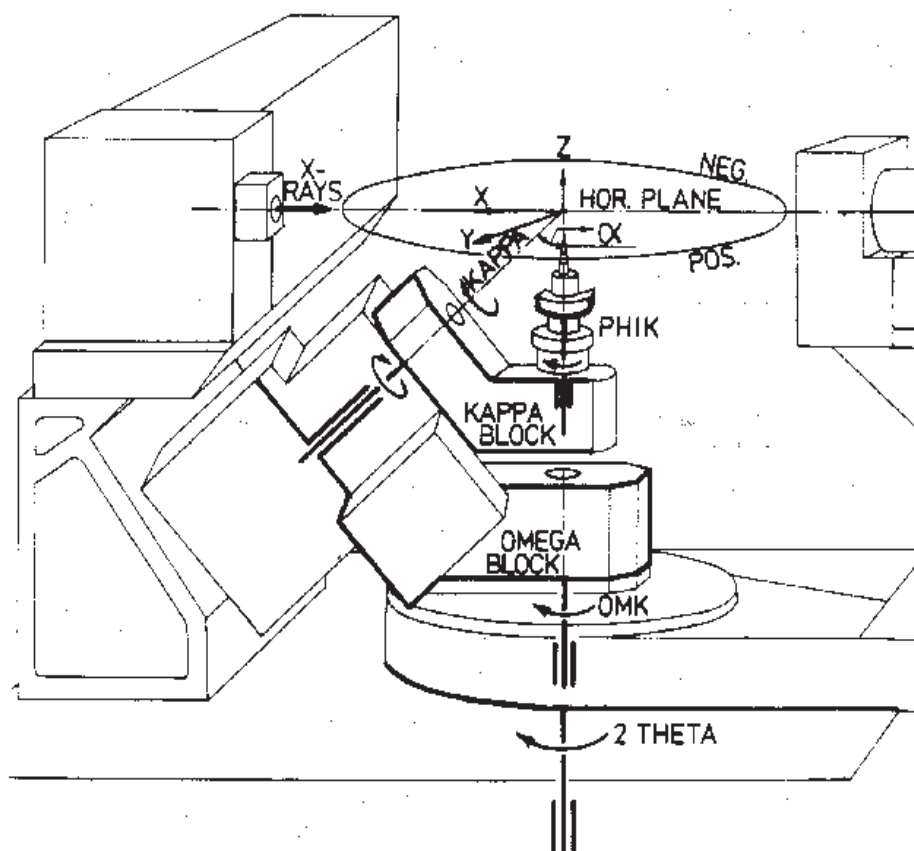


Figure II.17 : Géométrie 4 cercles permettant de collecter les données de diffraction d'un maximum de plans cristallins

### Appareillage

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles de type Gemini-S de chez Agilent Technologies (Figure II.18), équipé d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur 2D CCD pour collecter les intensités sur un monocristal de dimensions  $120 \times 90 \times 20 \mu\text{m}$ . Le rayonnement X provient de la raie  $K\alpha$  du molybdène d'une longueur d'onde  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Le monocristal analysé a été fixé sur une boucle montée sur une tête goniométrique. Les expériences ont eu lieu à des températures de 179K et 293K grâce à un flux d'azote d'une stabilité de  $0.1\text{K}$ <sup>135</sup>. La correction d'absorption et la réduction des données collectées ont été effectuées avec le programme CrysAlis Pro<sup>136</sup>. Ce dernier processus permet d'éliminer les taches mesurées plusieurs fois (plans de diffraction équivalents par symétrie) après avoir calculé leur intensité moyenne. La résolution structurale a été déterminée grâce au logiciel Superflip<sup>137</sup> puis



l'affinement de structure a été réalisé grâce au logiciel Crystals<sup>138</sup> pour la détermination des positions atomiques en partant d'une structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbcn*. Les paramètres de déplacement atomique ont été traités de façon anisotrope grâce à la méthode des moindres carrés non-linéaire.

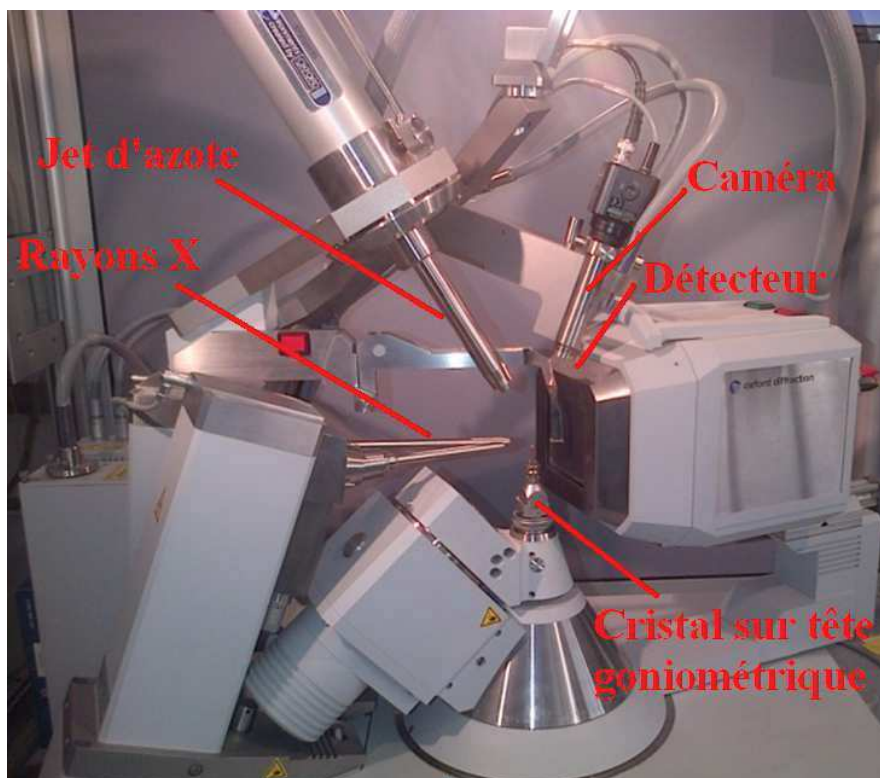


Figure II.18 : Diffractomètre 4 cercles de type Gemini-S de chez Agilent Technologies

Les facteurs d'accord de l'affinement sont exprimés de la manière suivante :

$$R = \frac{\sum |F_o^2 - \sigma F_c^2|}{\sum |F_o^2|}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - \sigma F_c^2)^2}{\sum w|F_o^2|}}$$

$$GoF = \frac{\sum w(F_o^2 - \sigma F_c^2)^2}{(N_{obs} - N_{var})}$$

Avec :

$F_o$ ,  $F_c$  : Facteurs de structure observé et calculé

$w$  : Poids statistique de chaque point

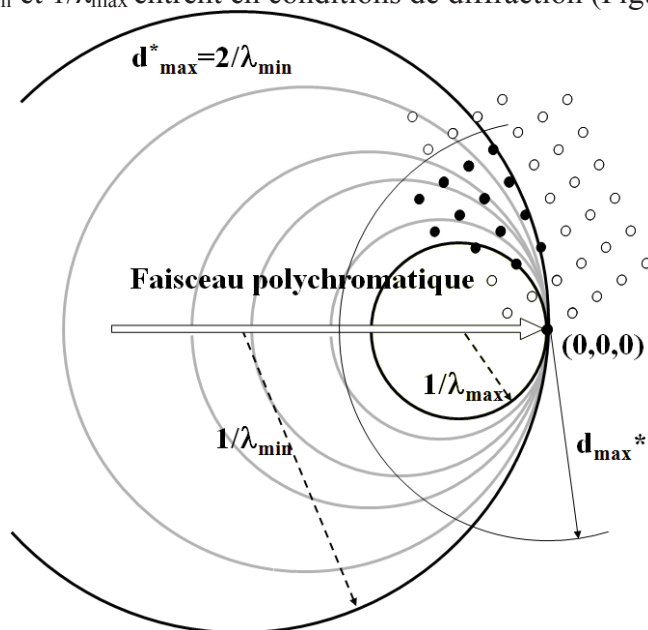
$N_{obs}$ ,  $N_{var}$  : Nombre de paramètres observé et nombre de variables



II.2.1.c. Diffraction des rayons X sur monocristal en chambre de Laue

### Principe

L'orientation d'un monocristal est un paramètre très important lorsque nous nous intéressons à une propriété physique au sein d'un matériau monocristallin anisotrope. Lorsque le cristal est suffisamment grand et que ses faces sont bien formées, il est possible de reconnaître les directions cristallographiques si l'on connaît les indices de Miller des faces du cristal. Cependant dans de nombreux cas la détermination de l'orientation d'un monocristal, ou d'une coupe cristalline, nécessite une diffraction en chambre de Laue. Cette technique consiste à faire diffracter un grand nombre de plans cristallins simultanément d'un cristal fixe sur tête goniométrique et à comparer le cliché de diffraction obtenu sur un détecteur plan (film photographique, plaque photosensible, caméra CCD etc.) avec un cliché de diffraction calculé<sup>139</sup>. Lorsqu'un faisceau monochromatique tel qu'émis par la raie  $K_\alpha$  du cuivre entre en condition de diffraction par un cristal, il y a diffraction d'un certain nombre de plans réticulaires qui croisent la sphère d'Ewald dans l'espace réciproque. Dans le cas d'un rayonnement polychromatique, tel que provenant du Bremsstrahlung allant de  $\lambda_{\min}$  à  $\lambda_{\max}$ , tous les plans atomiques dont les coordonnées dans l'espace réciproque est compris entre les sphères de rayon  $1/\lambda_{\min}$  et  $1/\lambda_{\max}$  entrent en conditions de diffraction (Figure II.19).



*Figure II.19 : Représentation en deux dimensions de la sphère d'Ewald dans le cas d'un rayonnement polychromatique*

L'échantillon est placé sur une tête goniométrique de manière à pouvoir être réorienté facilement. Un écran photosensible est placé soit avant soit après l'échantillon pour obtenir le

cliché de diffraction. Dans le cas d'une diffraction en transmission on obtient des réseaux de taches alignées suivant des paraboles, et en réflexion suivant des hyperboles. Le cliché est numérisé puis importé par le logiciel Orient Express V3.4<sup>140</sup> d'indexation des taches de diffraction et de calcul de la matrice de réorientation.

### Appareillage

L'orientation des lames cristallines est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Laue de type Seifert (Figure II.20) équipé d'un tube de tungstène à rayons X émettant un rayonnement polychromatique dont le rayonnement continu émettant des longueurs d'onde comprises entre 0.1Å et 4Å. Sur le tube à rayons X sont appliqués une intensité de 30mA et une tension d'accélération de 40kV. Les mesures ont été effectuées en réflexion sur un écran photosensible de 10x10cm<sup>2</sup> pour un temps d'exposition de 5 minutes puis numérisés grâce à un lecteur de type Fujifilm FLA-7000.

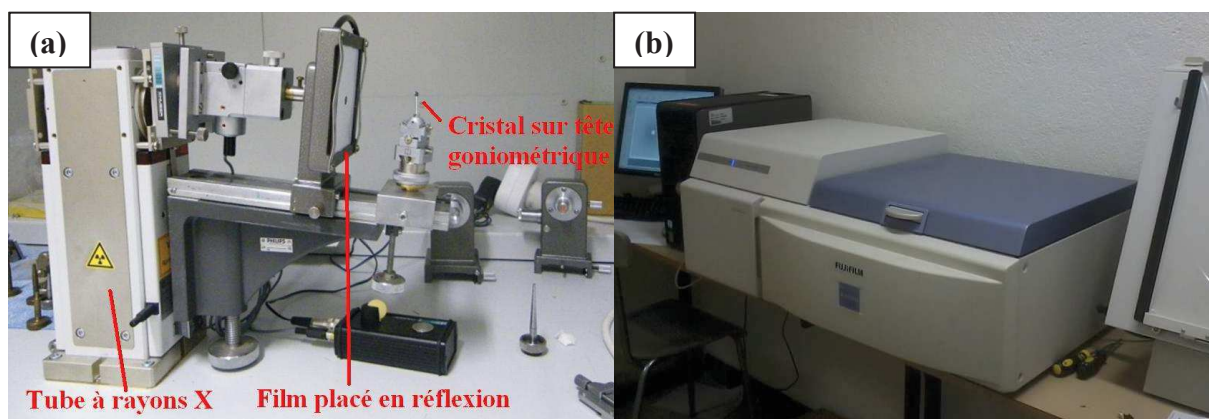


Figure II.20 : Intérieur de la chambre de Laue Seifert (a) lecteur d'écrans photosensibles (b)

L'orientation est effectuée grâce au logiciel Orient ExpressV3.4 qui calcule la position des taches de diffraction. Celui-ci reconstitue le système de taches obtenu en fonction de la symétrie cristalline, des paramètres de maille, de la distance source échantillon mais également de la configuration de l'appareil. A partir du cliché de diffraction obtenu, les coordonnées de certaines taches de diffraction ayant des positions particulières (nœud de plusieurs lignes de taches par exemple) sont pointées. Ensuite une recherche des systèmes de taches contenant celles pointées est effectuée. C'est alors à l'utilisateur de faire le tri visuellement entre les solutions trouvées, les taches simulées devant correspondre à celles sur le cliché de diffraction. Une fois l'indexation des taches de diffraction achevée, l'orientation du cristal est trouvée, cependant celle-ci n'est pas toujours absolue car la symétrie cristalline peut autoriser des permutations d'indices correspondant au même cliché de taches de

diffraction. Le logiciel peut ensuite calculer une matrice de réorientation vers une direction souhaitée pour le monocristal.

## II.2.2. Microscopie électronique avec analyses chimiques

### II.2.2.a. Interactions électrons-matière

La microscopie optique permet de voir des échantillons dont la taille est supérieure au domaine de longueur d'onde du visible (400/800nm). Pour sonder des éléments plus petits la technique la plus répandue est la microscopie électronique qui consiste à frapper l'échantillon par un faisceau d'électrons et d'analyser les réémissions de cette interaction électron-matière (Figure II.21)<sup>141</sup>. Lorsqu'un électron interagit avec de la matière, d'autres types d'électrons sont générés. Les électrons rétrodiffusés sont ceux qui ont réagi de manière quasi élastique avec les noyaux des atomes de la matière, ils sont sensibles à la taille du noyau et donnent donc une information sur le numéro atomique des éléments sondés. Les électrons secondaires eux ont interagi avec les électrons des atomes de la matière leur cédant de l'énergie en éjectant un électron de la couche supérieure, ils sont sensibles à l'état de surface de l'échantillon et donnent donc des informations sur sa topologie. Et enfin l'électron incident peut éjecter un électron d'une couche profonde donnant lieu à deux types de phénomènes provenant de la désexcitation d'un électron de couche supérieure, la production d'un électron Auger et l'émission de rayons X. Les électrons Auger ne vont pas nous intéresser dans notre cas par contre les rayons X vont nous donner des informations très importantes sur la nature des éléments composant la matière.

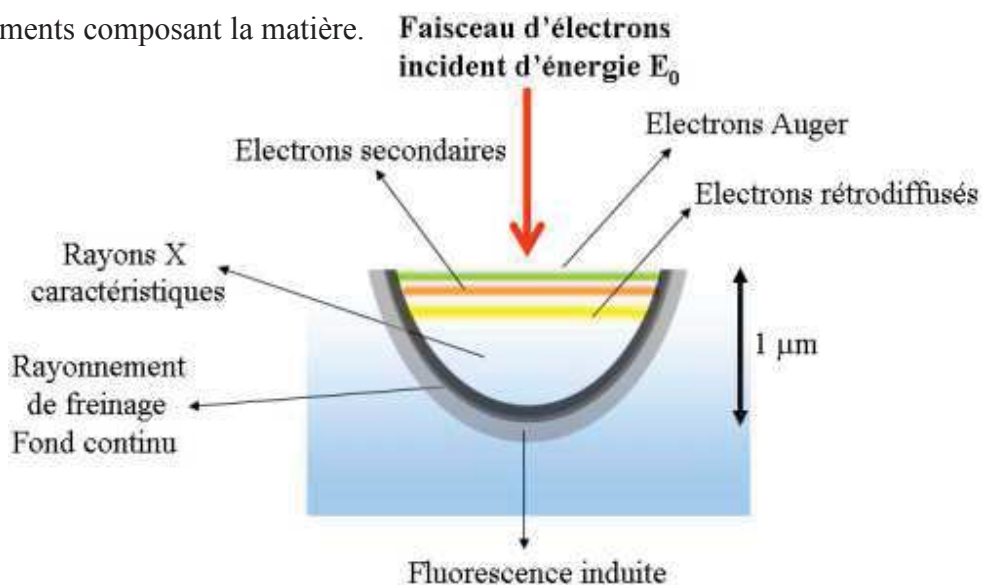


Figure II.21 : Produits de l'interaction électron-matière

Ces rayons X possèdent une longueur d'onde caractéristique pour chaque élément présent dans la matière analysée et ceci à partir du Béryllium. Les atomes trop petits comme l'Hydrogène, l'Hélium et le Lithium ne peuvent pas être détectés par cette technique (énergie trop faible pour le lithium et phénomène inexistant pour hydrogène et hélium n'ayant qu'une couche électronique). Ces rayons X peuvent être analysés par dispersion d'énergie (EDS) ou par dispersion de longueur d'onde (WDS).

### II.2.2.b. Microscopie électronique à balayage avec analyse dispersive en énergie

#### Principe

La microscopie électronique à balayage permet donc de visualiser de petits objets dont la taille peut descendre à quelques dizaines de nanomètres<sup>142</sup>. Un faisceau d'électrons propulsé par une anode vient balayer la surface de l'échantillon, puis les électrons secondaires et rétrodiffusés sont analysés par un détecteur et reconstituent l'image pixel par pixel.

#### Appareillage

Le microscope électronique à balayage environnemental analytique FEI Quanta FEG 200 (Figure II.22) possède une résolution de 2.5nm pour une tension d'accélération électronique de 30kV et fournissant des images d'une résolution de 4096 X 3536 pixels. Les échantillons sont placés sur une platine tournante motorisée avec 7 supports pour échantillons.



Figure II.22 : MEB avec analyseur EDS et son poste de pilotage

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

La chambre dépressurisée est placée sous un vide faible (10 à 130Pa) car les oxydes sont peu conducteurs (Figure II.23).

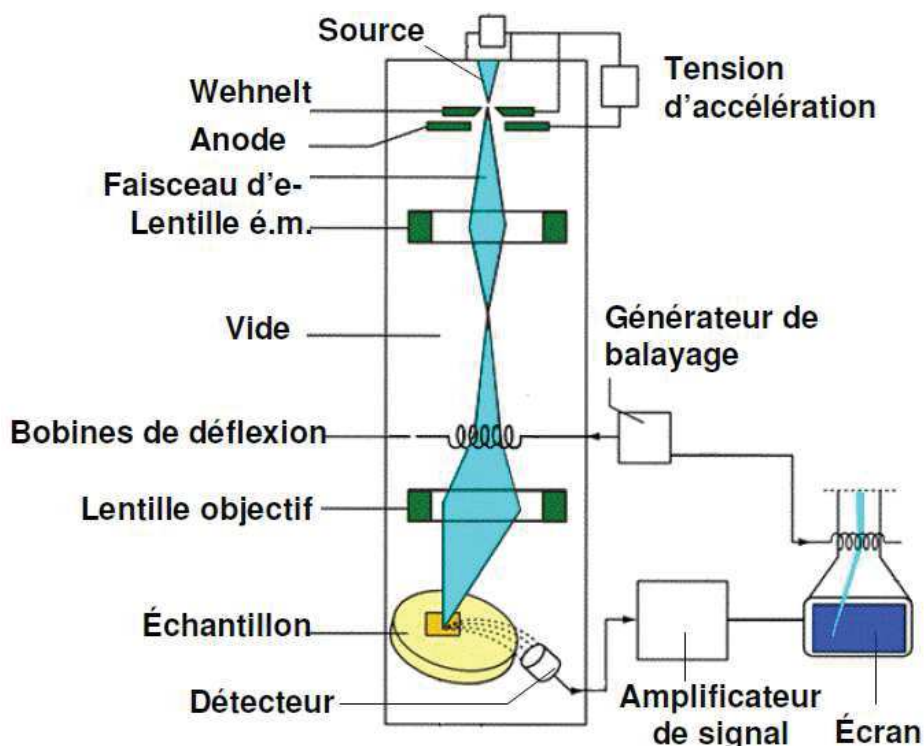


Figure II.23 : Schéma d'un microscope électronique à balayage avec un analyseur EDS

L'image reconstituée par les électrons secondaires donne les contrastes de topologie de l'échantillon. Lors de l'analyse des résidus de cristallogénèse, on peut facilement reconnaître par leur morphologie différents cristaux (quartz et rutile par exemple). L'image reconstituée par les électrons rétrodiffusés, quant à elle, met en valeur les inhomogénéités chimiques. Les zones claires correspondront à des éléments avec un numéro atomique  $Z$  plus élevé, ce qui nous permettra facilement de différencier les dépôts de nature chimique différente mais aussi de visualiser des gradients de composition dans les cristaux. Le système d'analyse des rayons X par EDS (ou plus couramment appelé EDX) nous permet de doser les différents composants chimiques de nos échantillons. Le détecteur quantifie la présence d'éléments chimiques présents dans l'échantillon en comparant le spectre en énergie obtenu et les spectres d'émission X de chaque élément. Aucune séparation d'énergie n'est effectuée sur le spectre brut donc il faut être prudent car certains atomes ont des raies d'émission proches. De plus l'échantillon ne possédant pas forcément une surface plane, les résultats donnés sont qualitatifs et l'imprécision dépend de la topologie de l'échantillon pouvant atteindre quelques pourcents. Ainsi pour une cartographie chimique précise d'un échantillon, la microsonde est privilégiée.



### II.2.2.c. Microsonde de Castaing

#### Principe

La microsonde de Castaing ou EPMA (Electron Probe Micro Analysis) est une technique d'analyse non destructive qui nous permet de doser les éléments chimiques dans un échantillon solide avec une très grande précision en analysant les rayons X par dispersion de longueur d'onde<sup>143</sup>. Le seuil de détection et la précision dépendent de l'élément chimique mais avoisine les 100ppm pour la détection et les 0.1% massiques pour la précision. Cet appareil couplé à un microscope optique permet d'effectuer une cartographie très précise de la surface d'un échantillon scrutant un volume de matière de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ .

#### Appareillage

La microsonde CAMECA SX100 (Figure II.24) est composée d'un canon à électrons muni d'une colonne électronique, un microscope optique, un microscope à balayage et 5 spectromètres WDS (Figure II.25). Chaque spectromètre est constitué d'un monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage. Le filament du canon à électrons est polarisé négativement créant une tension d'accélération des électrons vers la cathode en passant par la colonne électronique. Les lentilles électromagnétiques servent d'une part à focaliser le faisceau permettant d'obtenir un diamètre de matière sondé d'environ  $1\mu\text{m}$ , et d'autre part d'ajuster son intensité.

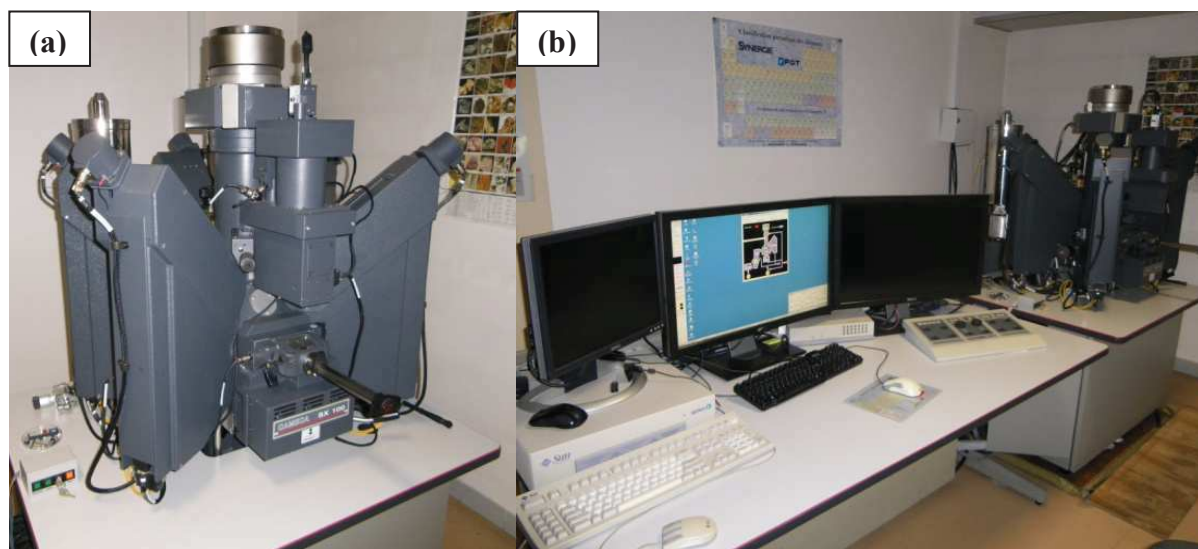
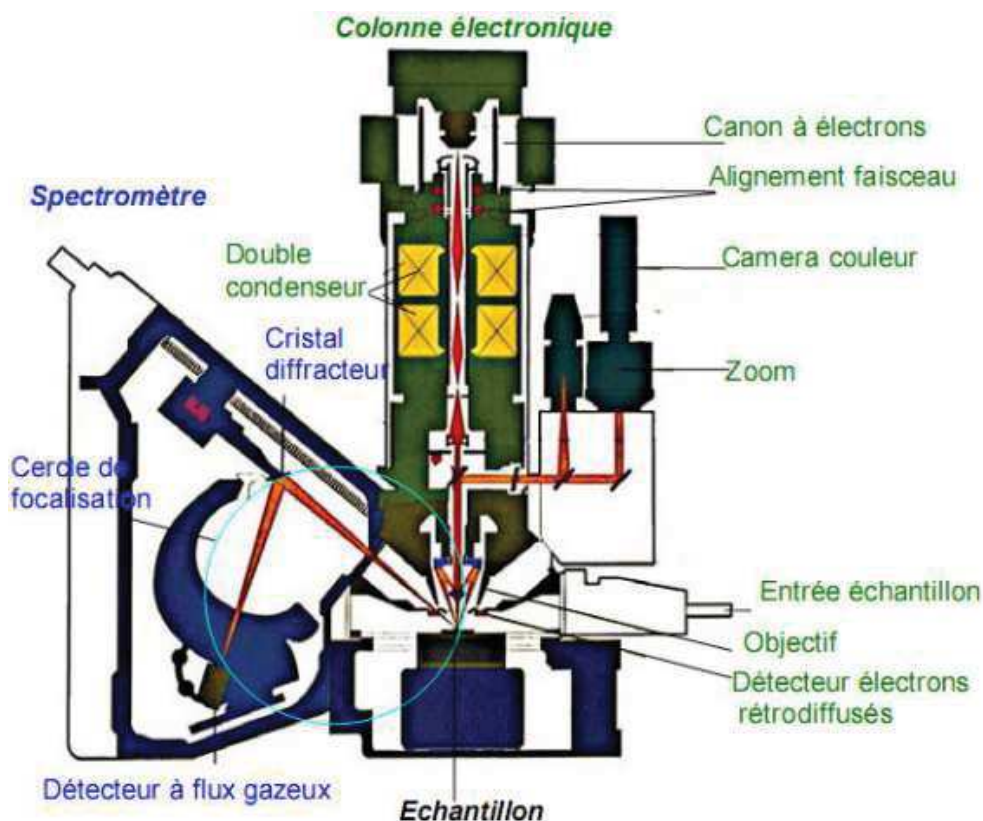
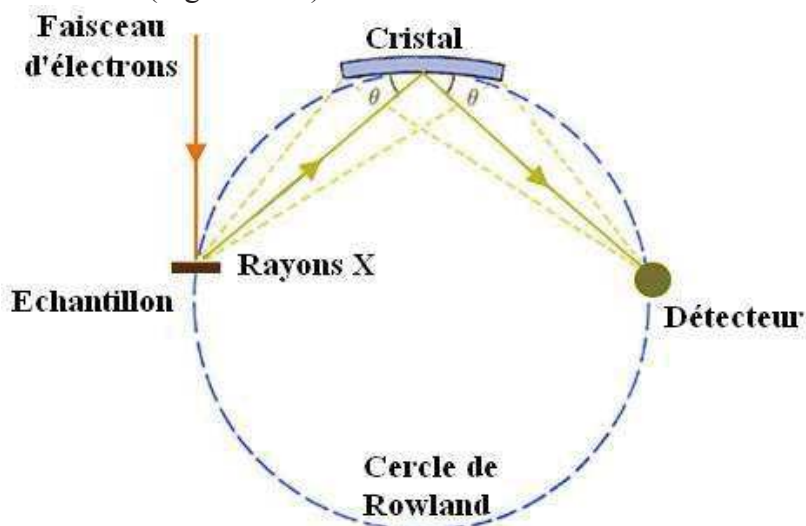


Figure II.24 : Microsonde de Castaing (a) et poste de pilotage (b)



*Figure II.25 : Schéma d'une microsonde WDS*

La séparation des longueurs d'onde de chaque élément se fait à l'aide d'un cristal diffracteur faisant office de monochromateur situé sur le cercle de Rowland, tout comme l'échantillon et le détecteur (Figure II.26).



*Figure II.26 : Eléments de l'EPMA sur le cercle de Rowland*

Afin d'analyser un maximum d'éléments du tableau périodique, chacun des spectromètres est équipé de plusieurs cristaux monochromateurs permettant une analyse simultanée de plusieurs éléments et réduisant le temps d'analyse. Les cristaux analyseurs,

phtalate acide de thallium, fluorure de lithium, pentaérythritol ou autres vont nous permettre de sonder une large gamme de longueurs d'onde grâce à leurs différentes distances inter-réticulaires. La tension d'accélération dans le cas de nos analyses est de 20kV, l'intensité dépend du type d'analyses ; dans le cas d'une recherche de traces elle est de 200nA et seulement 10nA dans le cas des cartographies de cristaux. Le temps de comptage de chaque point est de 3x240s pour la recherche de traces et 3x30s pour les cartographies permettant ainsi une meilleure précision et une meilleure limite de détection pour les éléments minoritaires. L'acquisition de chaque point comporte trois phases, le comptage des coups à la longueur d'onde de l'élément sondé, puis le comptage des coups du fond continu avant et après le pic d'émission X caractéristique de l'élément, ce qui permet de discriminer efficacement le bruit de fond. Les références minérales utilisées lors de nos analyses ainsi que leur raie d'émission, la position de leur pic d'émission et de la mesure du bruit de fond sont listées dans le tableau suivant (Tableau II.5) :

Elément dosé	Référence minérale	Raie d'émission	Position du pic d'émission (pas du spectromètre)	Mesure du fond continu (pas du spectromètre)
Silicium	SiO <sub>2</sub> quartz- $\alpha$	K $_{\beta}$	26356	-600/+600
Germanium	Germanium métallique	K $_{\alpha}$	31147	-500/+500
Etain	Etain métallique	L $_{\alpha}$	41135	-500/+500
Titane	TiO <sub>2</sub> rutile	K $_{\alpha}$	31412	-1000/+1000
Vanadium	Vanadium métallique	K $_{\alpha}$	28623	-500/+500
Manganèse	Manganèse métallique	K $_{\alpha}$	52208	-1000/+1000
Fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hématite	K $_{\alpha}$	48087	-1000/+1000
Aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alumine	K $_{\alpha}$	32448	-800/+800

*Tableau II.5 : Références minérales, raie d'émission X, position du pic d'émission et du bruit de fond (les unités de pas du spectromètre sont proportionnelles à  $\sin\theta$ , mouvement du cristal sur le cercle de Rowland)*



### **Préparation des échantillons**

Afin de garantir la fiabilité des résultats en évitant la diffusion des rayons X à la surface des échantillons, ceux-ci doivent présenter une surface la plus plane possible. Pour réaliser cela les cristaux à analyser en EPMA sont découpés à l'aide d'une scie à fil Well4240 puis enrobés dans de la résine époxy. Ensuite ils sont polis grâce à des disques recouverts de Si-C abrasif jusqu'à une rugosité de surface de 5 $\mu$ m. Enfin, le polissage final jusqu'à 1/4 $\mu$ m est effectué avec des alumines de plus en plus fines puis du dioxyde de cérium. Afin d'assurer la conduction du courant, les échantillons sont ensuite recouverts d'une couche de 10 à 20nm de carbone par sputtering.

### **II.2.3. Techniques spectroscopiques**

#### **II.2.3.a. Principe de la spectroscopie**

La spectroscopie est l'étude des spectres, autrement dit la variation d'une intensité par unité de longueur d'onde, de fréquence ou d'énergie. Différents domaines de longueurs d'onde peuvent être sondés pour obtenir des informations sur la structure des matériaux comme nous montre le tableau suivant (Tableau II.6). Pour obtenir un spectre à partir d'un matériau solide, un rayonnement incident à une certaine longueur d'onde doit arriver sur la surface de l'échantillon, puis après interaction avec la matière, l'énergie récupérée est sondée par le spectromètre soit en transmission soit en réflexion. Nous ne nous intéresserons ici qu'à deux d'entre elles, la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge. Les techniques spectroscopiques sont des techniques de caractérisations non destructives.

Domaine électromagnétique	Longueur d'onde	Type de spectroscopie associée
Radiofréquences	>100μm	Spectroscopie RMN
Micro-ondes	>30μm	RPE, Résonnance ferromagnétique, rotationnelle
Infrarouge	1 à 20μm	Spectroscopie IR, proche IR, vibrationnelle
Ultraviolet-visible	100 à 750nm	Spectroscopie UV-visible, fluorescence, spectrophotométrie, Brillouin, Raman
Rayons X	<100nm	SAXS, EXAFS, XANES, Fluorescence X, EPMA et EDX
Rayons γ	<10pm	Spectrométrie gamma, Mössbauer

*Tableau II.6 : Techniques spectroscopiques utilisées pour chaque domaine électromagnétique<sup>144</sup>*

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'une énergie allant de l'infra rouge à l'ultraviolet traverse un matériau, il se produit au sein de la matière des changements de moment dipolaires ou de polarisabilité ou bien des transitions électroniques. Les fréquences de vibrations obtenues par les spectroscopies Raman ou infrarouge nous donnent accès à la nature des atomes car elles dépendent de la rigidité de la liaison mise en jeu et de la masse des atomes vibrant. Chaque liaison peut être caractérisée par une constante de force  $k$  (provenant de la loi de Hooke, équivalent au modèle du ressort). La masse réduite  $\mu$  nous aide à simplifier les calculs mis en jeu en combinant les masses des atomes impliqués dans la liaison.

$$\left(\frac{1}{\mu}\right) = \left(\frac{1}{m_1}\right) + \left(\frac{1}{m_2}\right) \text{ Avec } \mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$$

Où  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses des atomes des extrémités de la liaison. La fréquence de vibration est donc :  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Les vibrations observées par ce type de spectroscopies peuvent être des étirements de liaisons (stretching) ou des déformations d'angles de liaisons (bending, rocking, wagging et twisting) mais aussi des translations. Pour le quartz non-centro-symétrique l'intensité des vibrations symétriques seront plus faibles que les vibrations asymétriques en infrarouge (et l'inverse en Raman).

### II.2.3.b. Spectroscopie Raman

#### Principe

La spectroscopie Raman est sensible à la nature chimique du matériau, elle est basée sur l'interaction de photons avec les nuages électroniques des atomes en vibration au sein du cristal. Pour chaque mode de vibration du réseau cristallin (ou phonon), les photons incidents créent un niveau d'énergie virtuel plus élevé suivi d'une désexcitation par émission d'un autre photon de manière élastique ou inélastique (Figure II.27) :

-La diffusion élastique (de Rayleigh) n'implique pas de changement d'énergie, celle-ci est très intense et concerne une grande partie des photons incidents.

-La diffusion inélastique implique un gain ou une perte d'énergie de la matière (effet Stokes ou anti-Stokes), ce phénomène est beaucoup moins intense que la diffusion élastique (de l'ordre d'un photon sur dix millions)<sup>145</sup>.

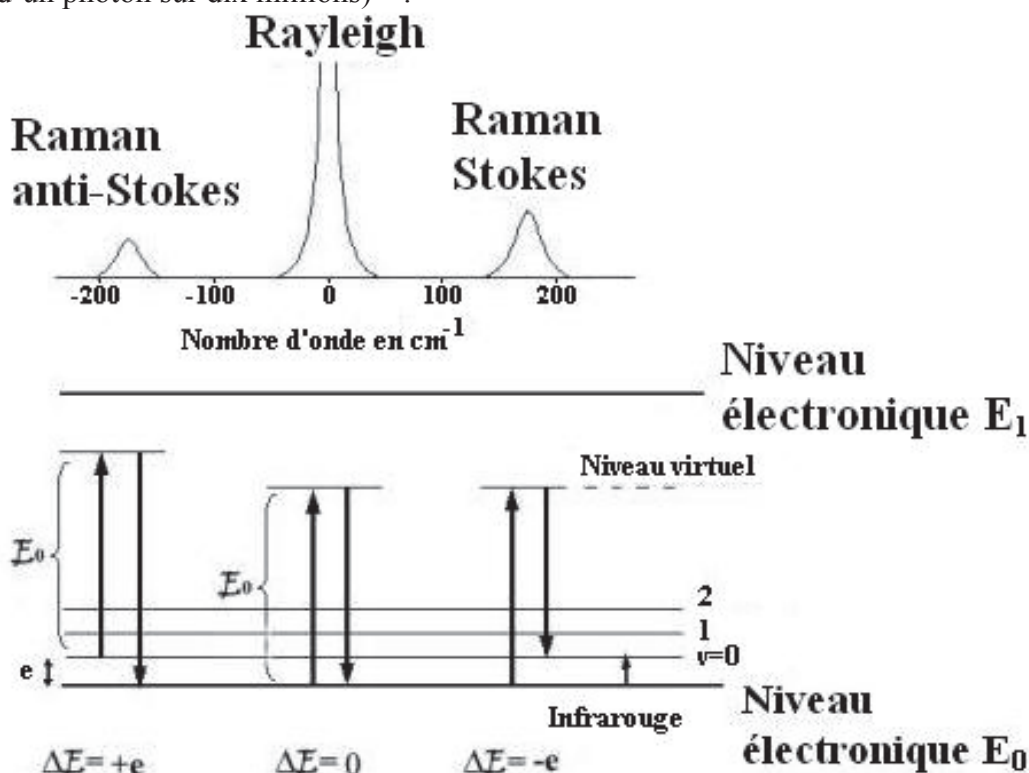


Figure II.27 : Les différents types de diffusions (Rayleigh, Stokes et anti-Stokes)

Dans le cas simple d'une molécule diatomique ne possédant qu'un seul mode de vibration, on considère une onde électromagnétique incidente monochromatique de fréquence  $\omega_0$ . Le champ électrique de cette onde s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t)$$

Avec  $\vec{E}_0$  amplitude de l'onde.

L'interaction du champ magnétique avec le nuage électronique de cette molécule crée un moment dipolaire induit  $\mu$  défini par :

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$$

Avec  $\alpha$  désignant la polarisabilité de la molécule.

Pour observer un effet Raman, la polarisabilité doit être sous la forme :

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)$$

Avec  $\alpha_0$  polarisabilité de la molécule à la distance d'équilibre internucléaire  $r_{eq}$  et  $r$  la distance internucléaire à tout moment. Or  $(r - r_{eq}) = r_m \cdot \cos(\omega \cdot t)$  où  $r_m$  est la séparation nucléaire maximale par rapport à la position d'équilibre et  $\omega$  fréquence de vibration de la molécule. On obtient donc :

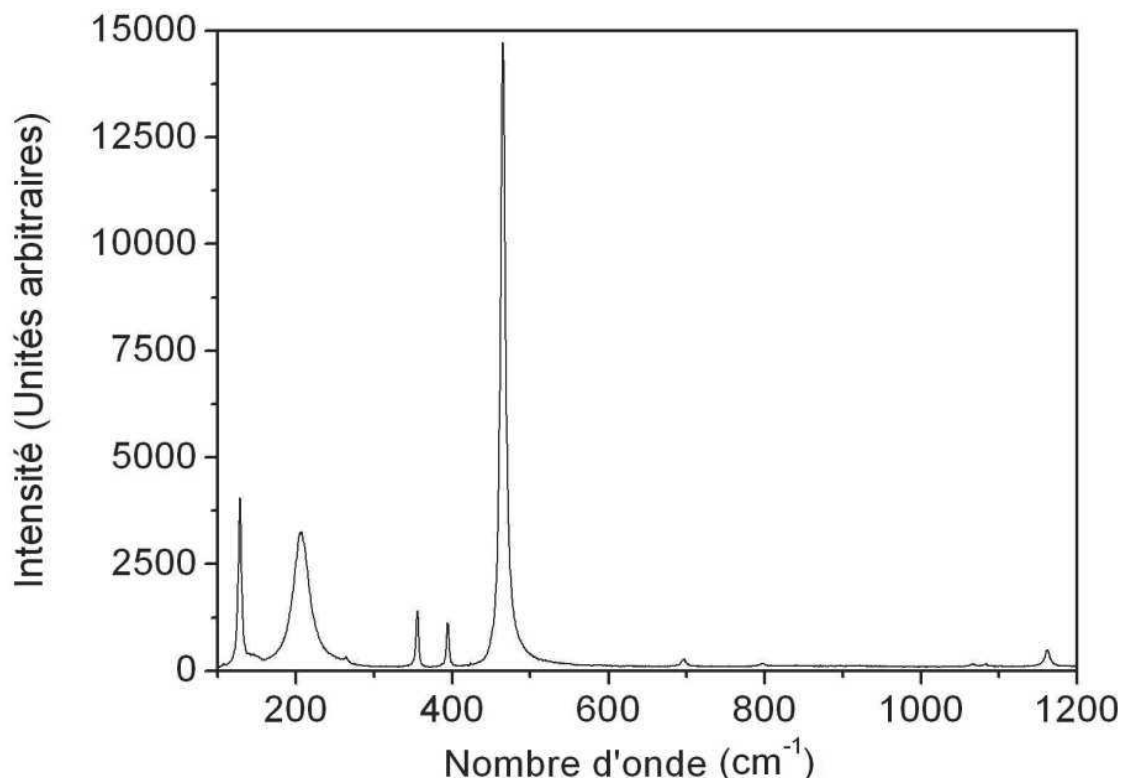
$$\mu = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\omega_0 \cdot t) + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 - \omega)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 + \omega)t]$$

La première partie de l'équation correspond à la diffusion Rayleigh alors que les deux autres correspondent respectivement aux diffusions Stokes et anti-Stokes. Pour que la diffusion Raman soit active il faut que  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \neq 0$ .

Dans notre cas la spectroscopie Raman confirme de manière rapide la présence d'une phase quartz sur la zone épitaxiée des cristaux. De plus elle nous renseigne de manière rapide sur la présence d'atomes plus lourds tels que le germanium en regardant dans le spectre Raman du quartz (Figure II.28) la position du pic correspondant au mode A1 de plus grande intensité d'après l'équation<sup>94-95</sup> :

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 464.064 - 0.21x_{\text{Ge}}$$

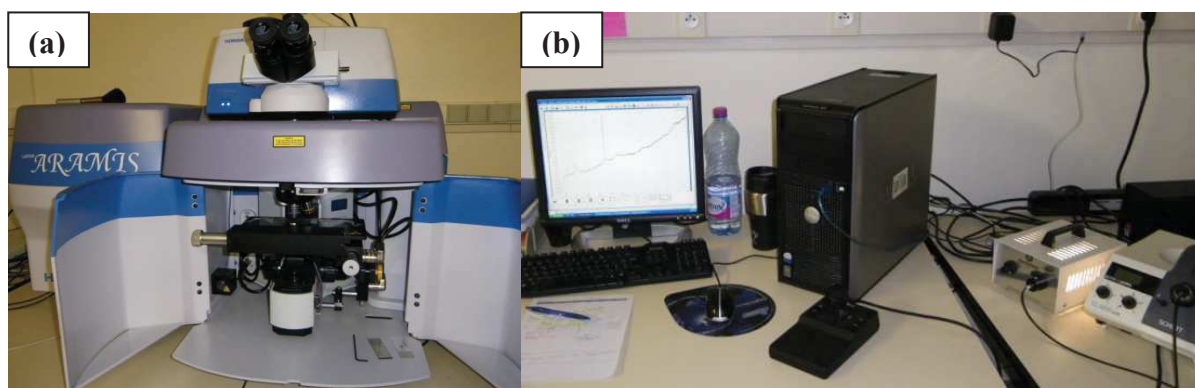
Grâce à cette méthode la teneur en germanium d'un échantillon de quartz peut être déterminée avec une précision de 0.5%.



*Figure II.28 : Spectre Raman du quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  pur obtenu avec un laser rouge ( $\lambda=633\text{nm}$ )*

### **Appareillage**

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Raman LabRAM Aramis de chez Horiba Jobin-Yvon (Figure II.29) équipé de trois lasers, un proche infrarouge à 785nm, un rouge à 633nm et un bleu à 473nm. Cet appareil possède quatre réseaux de diffraction (600, 1200, 1800, 2400 traits/mm) ainsi qu'un microscope confocal Olympus et une platine micrométrique motorisée XYZ permettant d'effectuer des cartographies. Le faisceau rétrodiffusé est filtré par un filtre « edge » puis est détecté par une caméra CCD refroidie à l'aide d'un module thermoélectrique Peltier.



*Figure II.29 : Spectromètre Raman LabRAM Aramis (a) et son poste de contrôle (b)*

### II.2.3.c. Spectroscopie infrarouge

#### Principe

La spectroscopie infrarouge sert à étudier les liaisons au sein du matériau dont la fréquence de vibration correspond aux absorptions sur le spectre résultant. Un édifice cristallin ne se comporte pas comme une molécule simple mais comme un ensemble d'atomes liés les uns les autres se comportant comme une infinité d'oscillateurs harmoniques ayant des constantes de forces  $k$  différentes, dépendant de la nature des atomes mis en jeu dans cette liaison et de la longueur de celle-ci. La mécanique quantique permet de résoudre cette équation avec un nombre fini de solutions, les énergies de vibration sont donc définies de la manière suivante<sup>146</sup> :

$$E_n = hc\bar{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Avec :

$E_n$  : Energie du niveau vibrationnel  $n$  de la liaison (en eV)

$n$  : Niveau vibrationnel quantique

$h, c$  : Constante de Planck et célérité de la lumière

$\bar{\nu}$  : Nombre d'onde du niveau vibrationnel en  $\text{cm}^{-1}$

Pour que l'on puisse observer une raie d'absorption infrarouge il faut qu'il y ait interaction entre le champ électromagnétique et l'un des dipôles constituant le matériau (Figure II.30).

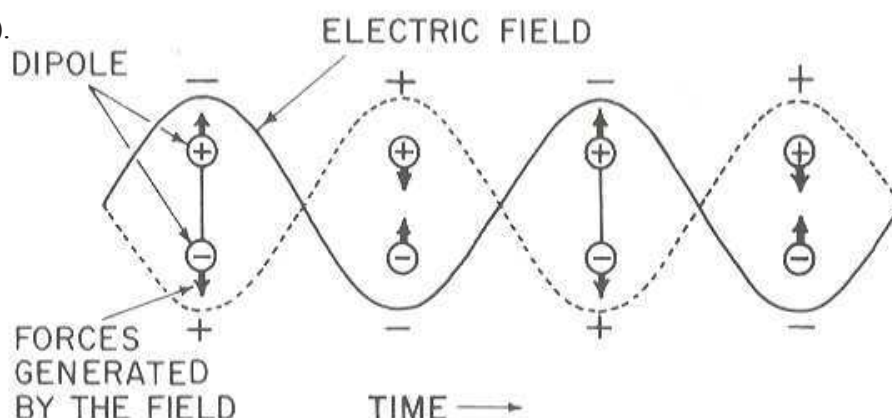


Figure II.30 : Interaction entre un dipôle et un champ électromagnétique<sup>147</sup>

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

Le champ oscillant périodiquement crée une vibration induite au sein de l'édifice cristallin en lui cédant de l'énergie. Le moment dipolaire devient proportionnel au déplacement :

$$\mu(r) = \mu_e + \mu_1 r = q(r_e + r)$$

Avec :

$\mu(r)$  ,  $\mu_e$  : Moments dipolaires à la distance  $r$  et à l'équilibre

$\mu_1 = \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e$  : Moment dipolaire induit

$q$  : charge électrique du dipôle

Il y a donc activité infrarouge lorsque  $\mu_1 \neq 0$ , le moment dipolaire changeant avec le mouvement des atomes composant le dipôle. Ainsi certains modes n'induisant pas de variation du moment dipolaire ne sont pas observables comme les modes d'élongations ou de déformations symétriques (dans le cas de centres d'inversion). Ainsi dans le spectre infrarouge d'un édifice cristallin, chaque bande ou raie d'absorption correspondra à une transition entre niveaux vibrationnels d'une vibration bien précise du réseau.

### Appareillage

Les mesures en réflexion (ARO pour All Reflecting Objective) ont été réalisées avec le module infrarouge du spectromètre LabRAM Aramis de chez Horiba Jobin-Yvon (voir partie précédente) équipé d'un détecteur MCT (Tellure de Cadmium et de Mercure) refroidi à l'azote liquide muni d'une source Globar et d'une séparatrice en KBr pouvant balayer des fréquences de  $650\text{cm}^{-1}$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ . Les mesures en transmission ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS66V/S (figure II.31) équipé également d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide d'une source Globar et d'une séparatrice en KBr permettant d'obtenir des fréquences de  $5000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$ . Une correction numérique due à l'absorption de l'eau et du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère est effectuée en enregistrant un spectre de référence. L'appareil est équipé d'un microscope Hypérion couplé à une caméra CCD avec un grossissement x10 permettant de définir les zones d'acquisition lors des cartographies. Les analyses sont effectuées sur des zones de  $100 \times 100 \mu\text{m}$  avec 64 acquisitions par point sur des lames cristallines polies optiquement placées sur une platine micrométrique motorisée XYZ.



Figure II.31 : Spectromètre FT-IR Bruker IFS66V/S

Pour cette expérience le spectre est obtenu en transmittance en faisant passer un faisceau polychromatique infrarouge au travers du matériau. L'appareil est composé d'une source IR, un interféromètre, une platine motorisée pour positionner l'échantillon, un détecteur et un ordinateur. Le spectromètre est à transformée de Fourier (FTIR) ce qui améliore le rapport signal/bruit. Pour cela il faut obtenir des interférences entre deux faisceaux de lumières pour produire un interférogramme grâce à un interféromètre de Michelson (Figure II.32).

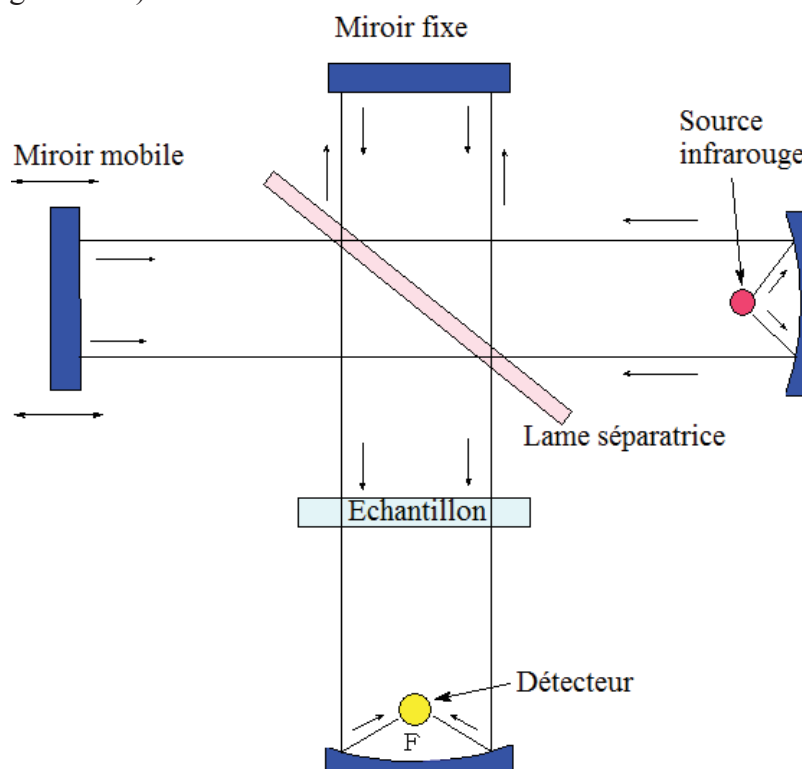


Figure II.32 : Interféromètre de Michelson pour spectroscopie FTIR



L'interférogramme obtenu est un signal variant en fonction de la différence de marche entre les deux faisceaux optiques. Nombre d'onde et déplacement du miroir mobile sont transformables grâce à l'outil de transformée de Fourier<sup>148</sup> :

Et

Avec l'intensité reçue par le détecteur pour un certain déplacement du miroir mobile et la densité spectrale au nombre d'onde . Grâce à cette technique, une large gamme de fréquences infrarouges peut être envoyée sur l'échantillon.

### II.3. Mesure des propriétés physiques des matériaux

#### II.3.1. Propriétés piézoélectriques

##### Principe

Un résonateur piézoélectrique vibre sous l'action d'un champ électrique alternatif. Les différents modes de vibrations de celui-ci peuvent être des modes de flexion, de compression ou de cisaillement. Le quartz étant un matériau anisotrope, la propriété de piézoélectricité ne peut être mesurée que sur certaines coupes cristallines orientées. Les mesures effectuées dans ces travaux sur des coupes Y font intervenir un mode de cisaillement d'épaisseur grâce à la technique air-gap. Dans cette méthode le cristal est posé sur une électrode, et la deuxième électrode est une pointe qui arrive près de la surface supérieure du cristal tout en gardant un petit espace d'air (gap) entre le cristal et l'électrode, de manière à ne pas appliquer de contrainte mécanique sur l'échantillon. Des électrodes métalliques peuvent également être déposées sous forme de couche mince sur les 2 surfaces de cette lame pour des mesures plus poussées. Le cristal de quartz se comporte donc de manière équivalente à un circuit électronique RLC en parallèle d'un condensateur  $C_0$  (Figure II.33).

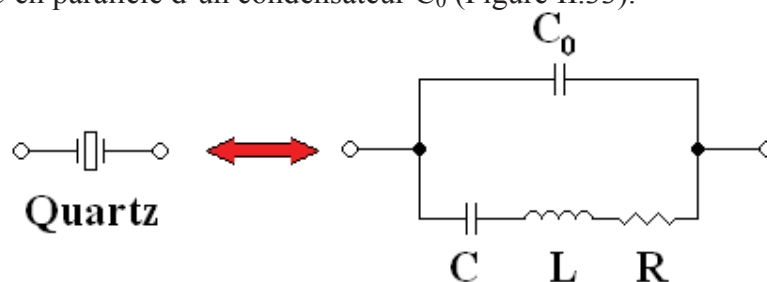


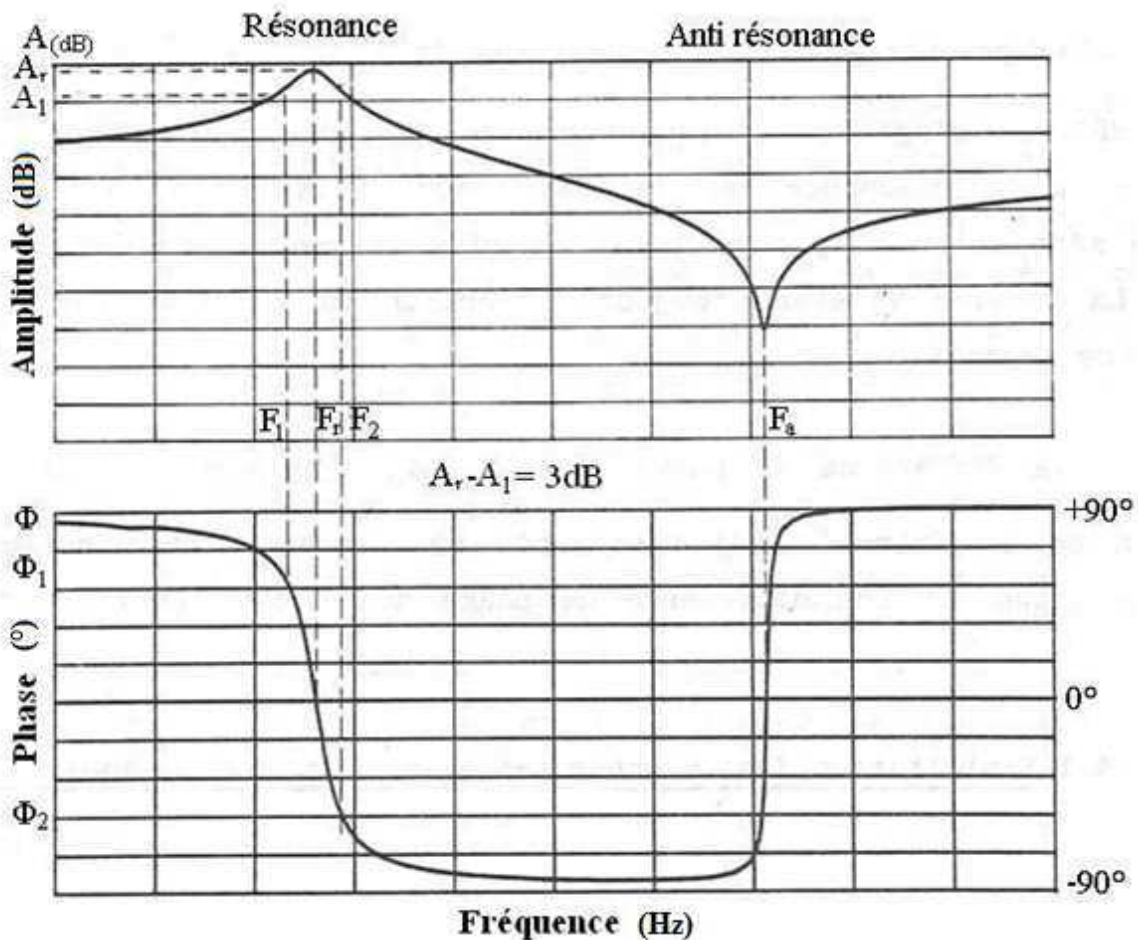
Figure II.33 : Circuit électronique équivalent à un résonateur piézoélectrique

La réponse piézoélectrique d'un résonateur peut être visualisée grâce à un analyseur de réseau, son impédance complexe est alors :

$$Z(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R + j\left(\omega L + \frac{1}{\omega C}\right)} + j\omega C_0} = \frac{R + j\left(\omega L + \frac{1}{\omega C}\right)}{1 + j\omega C_0 R - \omega^2 L C_0 + \frac{C}{C_0}}$$

On obtient donc une résonance lorsque  $\omega_r L = \frac{1}{\omega_r C}$  avec une fréquence de résonance  $F_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}}$ , et une anti résonance lorsque  $\omega_a = \frac{1}{LC} + \frac{1}{LC_0}$  avec une fréquence d'anti résonance  $F_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC} + \frac{1}{LC_0}}$ . Avec A l'amplitude en décibels définie par  $A = 20 \log \frac{V_E}{V_S}$   $V_E$  et  $V_S$  étant respectivement les tensions d'entrée et de sortie du résonateur exprimées en Volts.

On obtient donc la réponse suivante (Figure II.34) :



*Figure II.34 : Signal de la réponse piézoélectrique d'un résonateur*

L'impédance pour une pulsation est donc

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0} \left( 1 - k^2 \frac{\tan \theta}{\theta} \right)$$

Et lors de la résonance :

$$Z(\omega) = 0 \Rightarrow 1 - k^2 \frac{\tan \theta}{\theta} = 0 \Rightarrow k^2 = \frac{\theta}{\tan \theta}$$

On a donc<sup>152</sup> :

$$k^2 = \frac{\pi f_r}{2f_a} \frac{1}{\tan\left[\frac{\pi f_r}{2f_a}\right]} \text{ et } \theta = \frac{\pi f_r}{2f_a}$$

Avec  $\theta = \frac{\omega e}{v}$  ;  $v = 4f_a e$  ;  $\omega = 2\pi f_r$  ;  $e$  : épaisseur de la lame.

Lorsque le coefficient de couplage  $k$  ne dépasse pas 20% on peut l'approximer à :

$$k^2 = \frac{\pi^2}{4} \left( \frac{f_a - f_r}{f_r} \right)$$

De même on peut calculer le facteur de qualité du résonateur à partir des amplitudes à la résonance et à l'amplitude lorsque le résonateur est en court-circuit :

$$A_0 = A_{cc} - A_r$$

$$R = 100(10^{\frac{A_0}{20}} - 1)$$

$$Q = \frac{f_r}{f_2 - f_1} \left( \frac{R + 100}{R} \right)$$

Avec  $A_0$ ,  $A_{cc}$  et  $A_r$  les amplitudes en décibels, la résistance  $R$  en Ohms et  $Q$  facteur de qualité du circuit sans unités. Afin de comparer les performances des matériaux piézoélectriques on multiplie la fréquence de résonance par le facteur de qualité du matériau :

$$Q_f = Q * f_r$$

La théorie de Christoffel<sup>153</sup> prévoit l'ensemble des modes de vibration acoustiques pouvant avoir lieu au sein des matériaux, pour le quartz de classe de symétrie 32 nous avons les modes suivants :

$$\Gamma_{11} = C_{11}.l^2 + C_{66}.m^2 + C_{44}.n^2 + C_{41}.m.n$$

$$\Gamma_{12} = (C_{14} + C_{66}).l.m + 2.C_{14}.l.n$$

$$\Gamma_{13} = 2.C_{14}.l.m + (C_{13}+C_{14}).l.n$$

$$\Gamma_{22} = C_{66}.l^2 + C_{11}.m^2 + C_{44}.n^2 - 2.C_{14}.m.n$$

$$\Gamma_{23} = C_{14}.(l^2 - m^2) + (C_{13} + C_{44}).m.n$$

$$\Gamma_{33} = C_{44}.(l^2+m^2) + C_{33}.n^2$$

Avec

$C_{ij}$  : constantes élastiques du matériau,  $i$  et  $j$  définis par la notation de Voigt (Annexe 1)

$m = \cos(\theta)$ ,  $n = \sin(\theta)$ ,  $l = \cos(\varphi)$  : paramètres géométriques définies par l'orientation de la lame (Figure II.35).

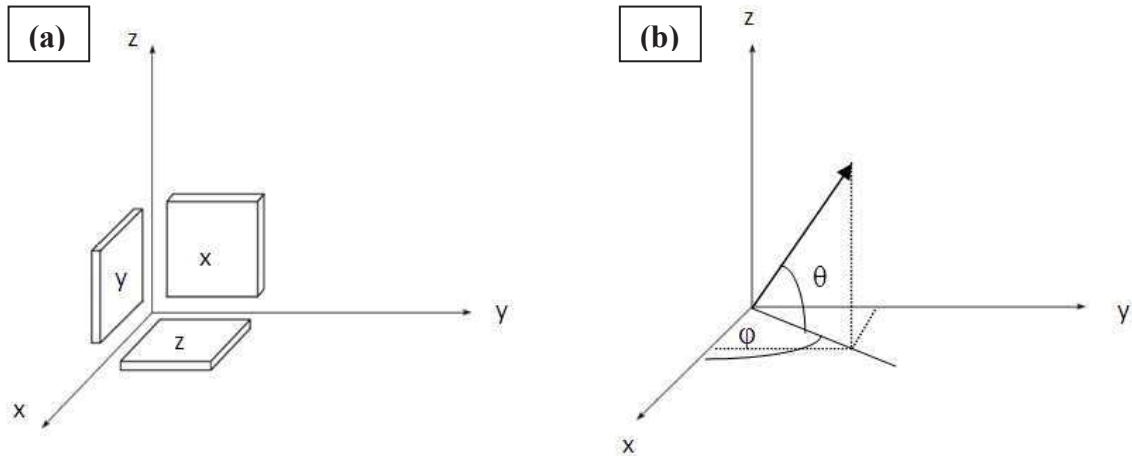


Figure II.35 : Représentation géométrique des lames X, Y et Z (a) et des angles de coupe cristalline  $\theta$  et  $\varphi$  (b)

Ainsi la réponse piézoélectrique de la lame dépend de son orientation cristalline. Dans notre cas la vibration mise en jeu dans une lame Y de quartz est un cisaillement d'épaisseur, on a  $\theta = 0$  et  $\varphi = 90^\circ$ , donc  $l = 0$ ,  $m = 1$  et  $n = 0$ .

$$\text{Ainsi } \Gamma_{11} = C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \text{ pour une coupe Y et } F_r = \frac{n}{2e} \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}} \text{ ou } F_r = n \left( \frac{k_y}{e} \right)$$

Avec  $\rho$ , densité du matériau.

## Appareillage

La réponse piézoélectrique des cristaux est étudiée sur des lames Y ou des résonateurs taillés dans une orientation cristalline AT par la technique air-gap (lames nues) ou par contact (lames métallisées), ceci grâce à un analyseur de réseau tactile Rhode et Schwarz ZNC3 muni d'une cellule piézoélectrique (Figure II.36). Celle-ci peut analyser des fréquences de 9KHz à 3GHz avec une amplitude maximale de 120dB. Le signal est envoyé par les électrodes faisant vibrer la lame piézoélectrique entre l'électrode inférieure et la pointe. La fréquence dépend de l'orientation de la lame, de son épaisseur et de sa nature chimique. Pour les mesures en températures après recuits successifs, un four de type Nabetherm B180 a été utilisé.

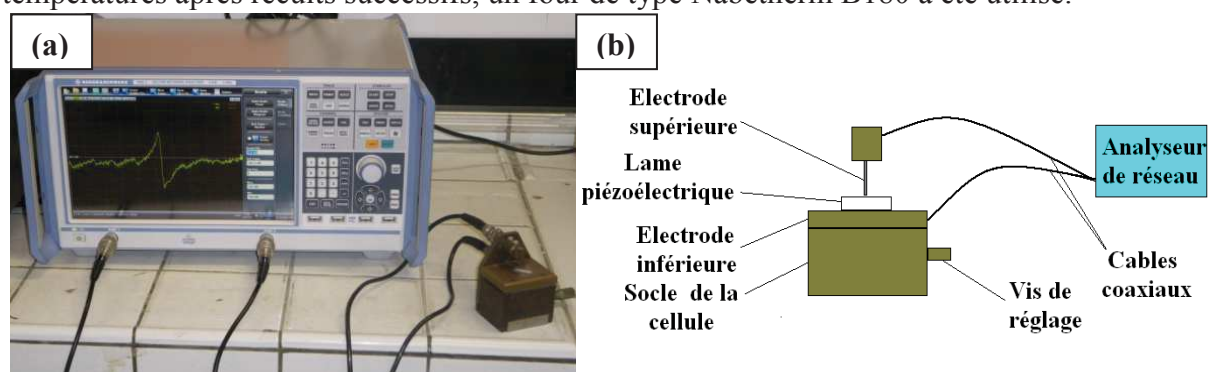


Figure II.36 : Analyseur de réseau Rhode et Schwarz ZNC3 avec cellule pour mesures air-gap (a) et schéma du dispositif (b)

L'orientation cristalline AT, ou athermique (Figure II.37) est une orientation qui permet de garder une fréquence de résonance stable de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $85^{\circ}\text{C}$  avec une gamme d'utilisation optimale de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $35^{\circ}\text{C}$ <sup>154-155</sup>, c'est l'une de celles les plus utilisées lors de la fabrication de résonateurs utilisés dans les appareils électroniques du quotidien.

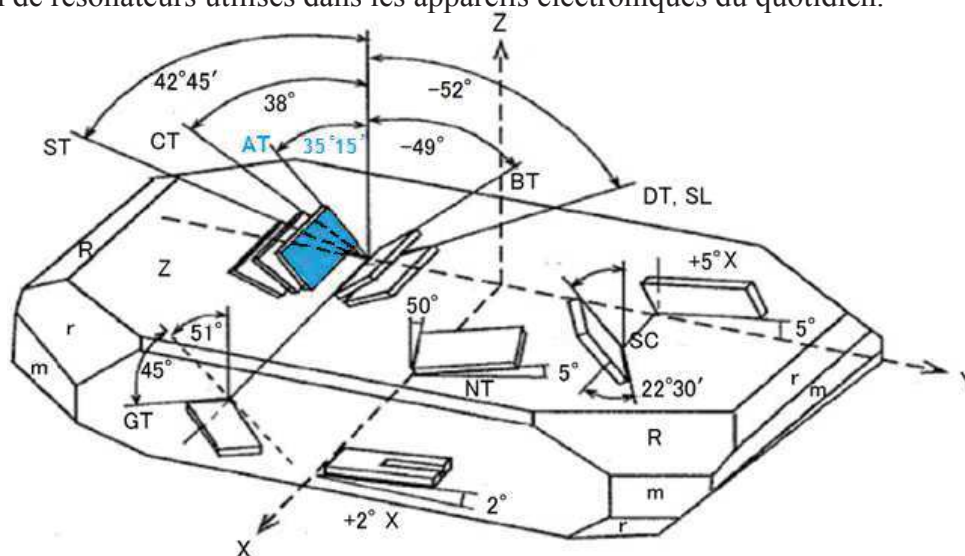


Figure II.37 : Les principales coupes cristallines piézoélectriques taillées dans le quartz  $\text{SiO}_2$ <sup>156</sup> et la dénomination de ses faces (Annexe 2)

### II.3.2. Propriétés optiques

#### II.3.2.a. Mesure du $\chi^{(2)}_{11}$ par la méthode des franges de Maker

##### Principe

Les phénomènes optiques conduisant au doublage de certaines fréquences<sup>61</sup> dans les cristaux non-centro-symétriques tels que le quartz peuvent être caractérisés. Pour cela on peut appliquer le dispositif des franges de Maker<sup>157</sup> sur une lame de quartz Z (avec l'axe optique Z perpendiculaire au plan de la lame)<sup>158</sup> tel que décrit expérimentalement par Jerphagnon et Kurtz<sup>60</sup>. Cette activité d'optique non linéaire a d'abord été mise en évidence dans des cristaux cubiques isotropes puis sur des cristaux avec un seul axe optique tels que le quartz pour lesquels les ondes de première et seconde harmonique sont soit parallèles soit perpendiculaires à l'axe optique. D'après la symétrie cristalline du matériau étudié, il est possible d'isoler une seule composante du tenseur de susceptibilité non-linéaire  $d_{ij}$ . Pour le quartz- $\alpha$  de la classe de symétrie 32 on a :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Dans notre cas une lame Z tourne autour de l'axe cartésien X, ce qui donne accès au coefficient  $d_{11}$  avec un laser polarisé selon l'axe X. Cette technique consiste à mesurer la puissance de l'onde générée de seconde harmonique tout en faisant tourner la lame autour d'un axe. Les résultats obtenus sont comparés en fonction de l'angle d'incidence de première harmonique avec ceux obtenus pour un matériau de référence ( $\text{SiO}_2$  quartz- $\alpha$  avec  $d_{11} = 0.335\text{pm/V}$ ). Connaissant parfaitement  $d_{ij}$  pour le quartz  $\text{SiO}_2$ , il est possible de connaître la composante  $d_{ij}$  du matériau étudié par la relation suivante<sup>159</sup> :

$$P_{2\omega} = \frac{512\pi^2}{A} d_{ij}^2 t_{\omega}^4 T_{2\omega} R(\theta) p^2(\theta) P_{\omega}^2 \left( \frac{1}{(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2} \right) \sin^2 \Psi$$

$$\Psi = \left( \frac{\pi L}{2} \right) \left( \frac{4}{\lambda} \right) (n_{\omega} \cos \theta_1 + n_{2\omega} \cos \theta_2)$$

Avec :

$P_{\omega}$  ,  $P_{2\omega}$  : Respectivement les puissances du faisceau incident de première harmonique et du faisceau de seconde harmonique transmis

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

A : La taille du faisceau

$t_\omega, T_{2\omega}$  : Respectivement les facteurs de transmission de première et de seconde harmonique

$R(\theta)$  : Correction angulaire de réflexions multiples

L : Épaisseur de l'échantillon

$p(\theta)$  : Facteur de projection dépendant de  $d_{ij}$  et de la position du faisceau incident  $\omega$  par rapport au plan d'incidence

$\theta_1, \theta_2$  : Respectivement les angles de rotation de l'échantillon de deux maxima ou minima successifs sur la figure de franges obtenue (Figure II.38)

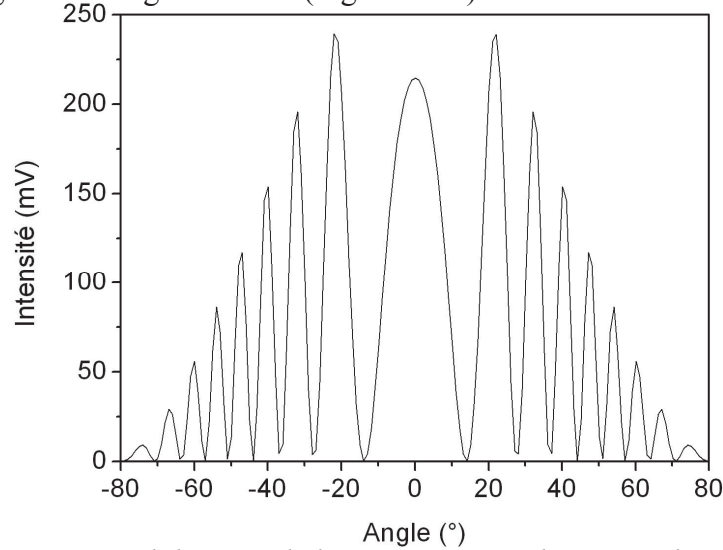


Figure II.38 : Signal de seconde harmonique simulé sur une lame Z de quartz de  
1200 $\mu\text{m}$  d'épaisseur

Le rapport des puissances entre la référence  $\text{SiO}_2$  quartz- $\alpha$  et notre échantillon est proportionnel au rapport des coefficients d'optique non linéaire de ces deux matériaux par la relation suivante :

$$\frac{P_{2\omega(\text{éch})}}{P_{2\omega(\text{réf})}} = \frac{d_{\text{éch}}^2 \left( \frac{1}{(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2} \right)_{\text{éch}}}{d_{\text{réf}}^2 \left( \frac{1}{(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2} \right)_{\text{réf}}}$$

Où  $d_{\text{éch}}^2 = d_{\text{réf}}^2 \frac{(X)_{\text{éch}}}{(X)_{\text{réf}}}$

Avec  $(X)_{\text{éch}} = P_{2\omega(\text{éch})}(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2_{\text{éch}}$  et  $(X)_{\text{réf}} = P_{2\omega(\text{réf})}(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2_{\text{réf}}$



La longueur de cohérence, distance de propagation dans le milieu pour laquelle une intensité du signal de seconde harmonique est maximale, se définit par :

$$L_c = \frac{\lambda_\omega}{4(n_{2\omega} - n_\omega)}$$

### Appareillage

La lame cristalline orientée est fixée sur une platine rotative motorisée (Figure II.39), un laser pulsé Nd:YAG avec une longueur d'onde de 1064nm de fréquence et d'intensité variable pouvant aller de 1Hz à 50KHz (10KHz et 20A pour nos mesures), la polarisation du laser est perpendiculaire au plan d'incidence. Dans notre cas l'impulsion laser caractéristique est de l'ordre 30ns, le signal est amplifié par un photomultiplicateur de type Hamatsu H10721.

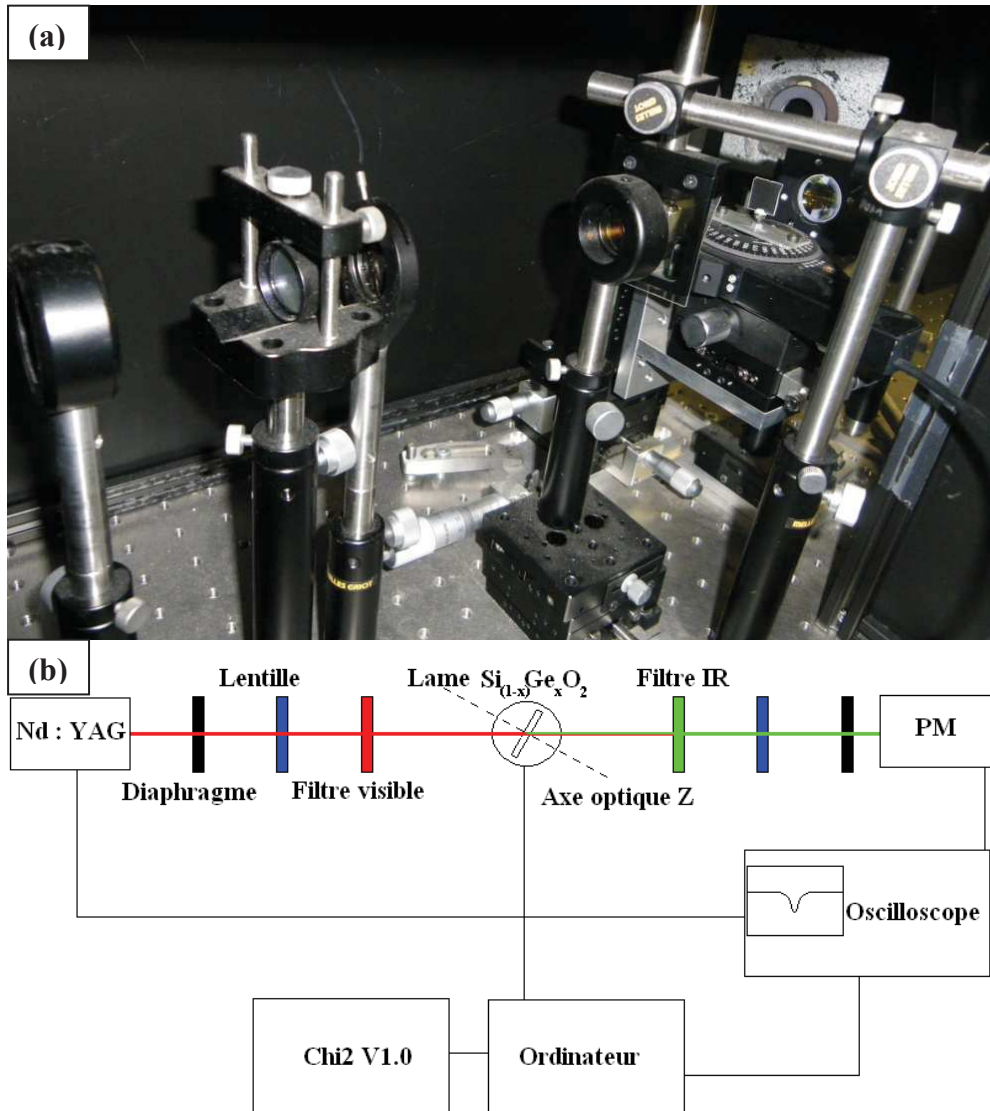


Figure II.39 : Dispositif expérimental d'obtention des franges de Maker (a) et schéma théorique (b)

Le faisceau infrarouge  $\omega$  traverse un diaphragme et une lentille pour se focaliser sur la lame de notre matériau après avoir traversé un filtre visible de manière à laisser passer le signal infrarouge uniquement. Après l'échantillon, lorsque le signal de seconde harmonique  $2\omega$  est généré, le faisceau traverse un filtre infrarouge qui va supprimer toute la lumière incidente qui n'a pas généré de seconde harmonique. Enfin le faisceau passe au travers d'une autre lentille et d'un diaphragme pour arriver sur le détecteur de type Hamamatsu C5594. Les mesures sont réalisées en rotation autour de l'axe X de  $-80^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $1^\circ$  sur des lames Z. Le traitement des données est effectué grâce à l'application Chi2 V1.0 développée sur Matlab.

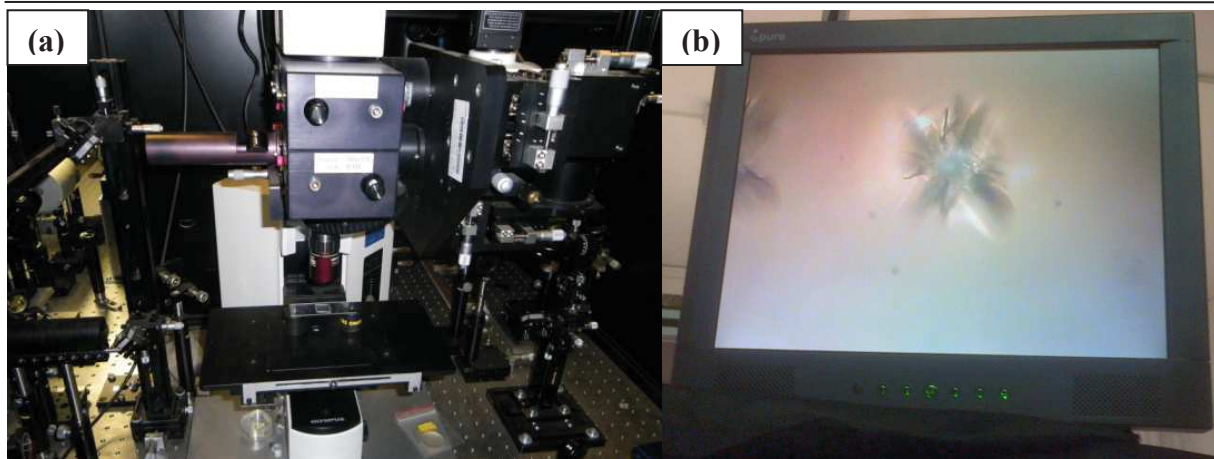
### III.3.2.b. Seuil de dommage optique

#### **Principe**

Lorsqu'un matériau est soumis à un flux optique intense, sa structure peut se dégrader à cause de la puissance du faisceau qui devient telle que des liaisons chimiques peuvent se rompre entraînant une détérioration globale du matériau. Un moyen de mesurer le seuil à partir duquel le matériau ne supporte plus la puissance du laser incident est d'augmenter progressivement sa puissance jusqu'au point de claquage diélectrique. Pour un même matériau, ce seuil est dépendant de la durée d'impulsion laser.

#### **Appareillage**

Le seuil de dommage optique de nos matériaux est mesuré selon la norme ISO 11254 (Procédure S-on-1)<sup>160</sup> grâce à un laser pulsé Nd:YAG avec une longueur d'onde de 1064nm, une intensité de 35A, une fréquence de 3KHz avec un train de pulsations caractéristique de 30ns. Le faisceau infrarouge est focalisé à l'intérieur de l'échantillon grâce à un microscope optique x50 couplé d'une caméra vidéo (Figure II.40).



*Figure II.40 : Mesure expérimentale du seuil de dommage optique (a) et visualisation d'un dommage optique dans une lame de quartz à l'aide de la caméra vidéo (b)*

La puissance de crête du laser est augmentée progressivement jusqu'à l'observation d'un claquage. La valeur obtenue pour chaque échantillon est une moyenne sur 25 mesures. Le seuil de dommage optique (Laser Induced Damage Threshold, LIDT) est défini de la manière suivante :

$$\text{LIDT} = \frac{P_{\text{Crête}}}{A}$$

Avec  $A = \pi r^2$ .

Ne connaissant pas précisément le rayon  $r$  au point de focalisation de l'objectif, les mesures sont calibrées par rapport à une référence de quartz<sup>67</sup> dont la valeur LIDT est de 1.2GW/cm<sup>2</sup>.



---

# CHAPITRE III : CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

---

<b>III.1. Croissance hydrothermale de monocristaux.....</b>	<b>95</b>
III.1.1. Synthèse des croissances.....	95
III.1.1.a. Préparation des corps-mères.....	95
III.1.1.b. Cycles de croissance.....	99
III.1.2. Analyses des paramètres de croissance.....	107
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	114
III.1.3.a. Mesure de la qualité grâce au coefficient $\alpha_{3500}$ .....	114
III.1.3.b. Mesure de la qualité des cristaux.....	116
III.1.4. Discussion sur la technique hydrothermale.....	121
<b>III.2. Mesure des propriétés physiques.....</b>	<b>123</b>
III.2.1. Mesures des propriétés piézoélectriques.....	123
III.2.1.a. Mesures sur lame Y nue (électrodes non adhérentes).....	123

III.2.1.b. Mesures sur lames AT métallisées (électrodes adhérentes).....	125
III.2.2. Mesure des propriétés optiques.....	128
III.2.2.a. Vérification de l'orientation des lames par la méthode de Laue.....	128
III.2.2.b. Mesure du $\chi^{(2)}_{11}$ par la méthode des franges de Maker.....	130
III.2.2.c. Seuil de dommage optique.....	135
<b>Conclusions du chapitre III.....</b>	<b>136</b>

## CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

---

Cette partie présente les matériaux de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  quartz- $\alpha$  ; leur élaboration, leur caractérisation ainsi que l'étude de leurs propriétés piézoélectriques et d'optique non-linéaire. La première partie de ce chapitre concerne la synthèse de ces composés, la préparation des matériaux précurseurs appelés « corps-mères » et la croissance hydrothermale de ces matériaux sous forme de monocristaux. Les conditions de cristallogenèse seront optimisées grâce à l'analyse des résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation physico-chimique mises en œuvre (Diffraction des rayons X sur poudres, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, EPMA, MEB avec EDX). Seuls les essais permettant une meilleure compréhension des répercussions des conditions de croissance sur le matériau final seront présentés ici, de nombreuses autres cristallogenèses n'ont pas abouties au cours de ce travail.

La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude des propriétés de ces matériaux isotopes du quartz, en commençant par les caractérisations piézoélectriques. Des mesures piézoélectriques ont été réalisées au laboratoire sur des lames nues non-métallisées issues de cristaux obtenus au laboratoire en utilisant la méthode air-gap. Une étude de la tenue en température sera ensuite présentée sur des lames qui ont préalablement été métallisées à l'institut FEMTO à partir de cristaux plus grands ayant été obtenus à l'ICMCB. Ensuite les propriétés d'optique non-linéaire de ces matériaux seront présentées : tout d'abord l'expérience des franges de Maker donnant accès à la valeur du  $\chi^{(2)}_{11}$  du matériau puis une mesure du seuil de dommage optique de ces matériaux pour connaître la résistance du matériau pour un usage en optique non-linéaire.

### III.1. Croissance hydrothermale de monocristaux

#### III.1.1. Synthèse des croissances

##### III.1.1.a. Préparation des corps-mères

La croissance hydrothermale de monocristaux de quartz- $\alpha$   $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  nécessite un apport des éléments silicium germanium et oxygène dans l'autoclave. Pour éviter les problèmes d'oxydoréduction au sein de l'autoclave qui peuvent engendrer un phénomène de corrosion il est préférable que tous les cations soient déjà au bon degré d'oxydation, ainsi il est préférable de partir des oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{GeO}_2$  lors de la préparation du corps-mère. Différents mélanges de poudres commerciales ont servi de source pour ces éléments ;  $\text{SiO}_2$  de



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

type quartz- $\alpha$  ( $P3_121$  ou  $P3_221$ ,  $a = 4.9134\text{\AA}$   $c = 5.4052\text{\AA}$ )<sup>161</sup> de chez Fluka d'une pureté de 99.7% ainsi que  $\text{GeO}_2$  de type quartz- $\alpha$  ( $P3_121$  ou  $P3_221$ ,  $a = 4.98535\text{\AA}$   $c = 5.64503\text{\AA}$ )<sup>32</sup>, d'une pureté de 5N de chez Stanford Materials. Ces poudres ont été broyées, mélangées puis mises dans un creuset pour subir des traitements thermiques à très haute température. Le premier but de ce traitement est la densification du matériau : en effet les poudres de granulométrie très fines peuvent par convection venir se déposer à la surface du germe empêchant ainsi la croissance cristalline. Le second but est d'obtenir une phase plus soluble en milieu hydrothermal pour amorcer la croissance cristalline. La température de fusion de  $\text{GeO}_2$  étant bien plus faible que celle de  $\text{SiO}_2$  ( $1726^\circ\text{C}$  et  $1115^\circ\text{C}$  respectivement), celui-ci dissous  $\text{SiO}_2$  en servant de fondant, la température et la durée du plateau de température de chaque traitement thermique sont donc choisies de manière à ne plus avoir  $\text{SiO}_2$  solide dans le creuset. Plus la teneur en germanium augmente dans le corps-mère, plus sa température de fusion baisse. Les profils thermiques sont donc choisis en s'inspirant des procédés utilisés par V.Ranieri<sup>18</sup> (Tableau III.1), les corps-mères obtenus ont été ensuite analysés par diffraction des rayons X.

Nom du corps-mère	Précurseur utilisé	Durée de la rampe de montée (h)	Durée du plateau (h)	Température du plateau ( $^\circ\text{C}$ )	Type de descente	Phases obtenues
VG30	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (70%) $\text{GeO}_2$ (30%)	24	3	1650	Descente rapide en éteignant le four	Verre + cristobalite- $\alpha$
VG40	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (60%) $\text{GeO}_2$ (40%)	24	3	1650	Descente rapide en éteignant le four	Verre + cristobalite- $\alpha$ + quartz- $\alpha$
VG50	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (50%) $\text{GeO}_2$ (50%)	24	3	1650	Descente rapide en éteignant le four	Verre + cristobalite- $\alpha$
VG50B	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (50%) $\text{GeO}_2$ (50%)	24	4	1300	Descente rapide en éteignant le four	Verre + quartz- $\alpha$
VG60	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (40%) $\text{GeO}_2$ (60%)	24	3	1650	Descente rapide en éteignant le four	Verre+ cristobalite- $\alpha$ + quartz- $\alpha$

*Tableau III.1 : Programmes thermiques employés pour l'obtention de corps-mères ainsi que les phases obtenues*

### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

Tous ces corps-mères obtenus sont de type vitreux plus ou moins cristallisés. Les phases légèrement cristallisées sont de type quartz- $\alpha$  ou cristobalite- $\alpha$  ( $P4_12_12$ ,  $a = 4.9732\text{\AA}$   $c = 6.9236\text{\AA}$ )<sup>162</sup>, un polymorphe du quartz  $\text{SiO}_2$  obtenu après traitement à haute température (Figure III.1).

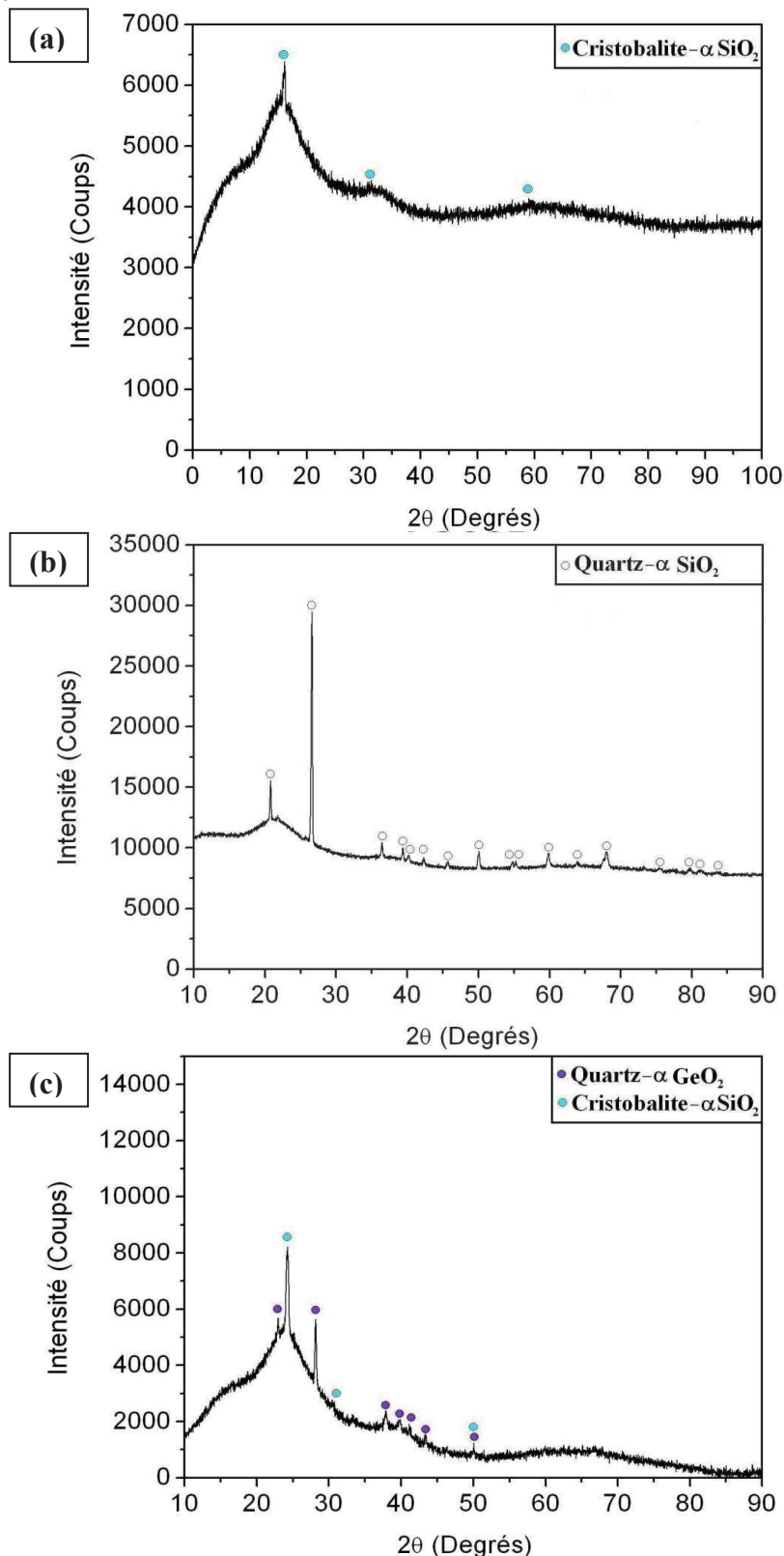


Figure III.1 : Diffractogrammes des corps-mères VG50 (a), VG50B (b) et VG60 (c)

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Une augmentation de la durée ou de la température du plateau aurait pour conséquences d'évaporer  $\text{GeO}_2$  qui possède une température d'ébullition autour de  $1200^\circ\text{C}$ , et donc de baisser la teneur en germanium dans le corps-mère. Dans le cas de VG50B la proportion de la phase quartz est beaucoup plus élevée du fait de la faible température du plateau ( $1300^\circ\text{C}$  au lieu de  $1650^\circ\text{C}$ ), signifiant que beaucoup de quartz n'a pas été dissous. Dans chacun de ces corps-mères le germanium est passé en phase vitreuse, dû au refroidissement brutal (arrêt du four) de la phase liquide entraînant la vitrification du composé. Une rampe de descente en température aurait permis d'obtenir une proportion de cristobalite  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$  comme décrit par V.Ranieri, cependant une phase majoritairement vitreuse comporte une meilleure solubilité qu'une phase cristobalite ou quartz<sup>124-125</sup>. Plus le corps-mère est opaque, moins il est vitreux comme on peut le remarquer entre VG50 et VG50B (Figure III.2).

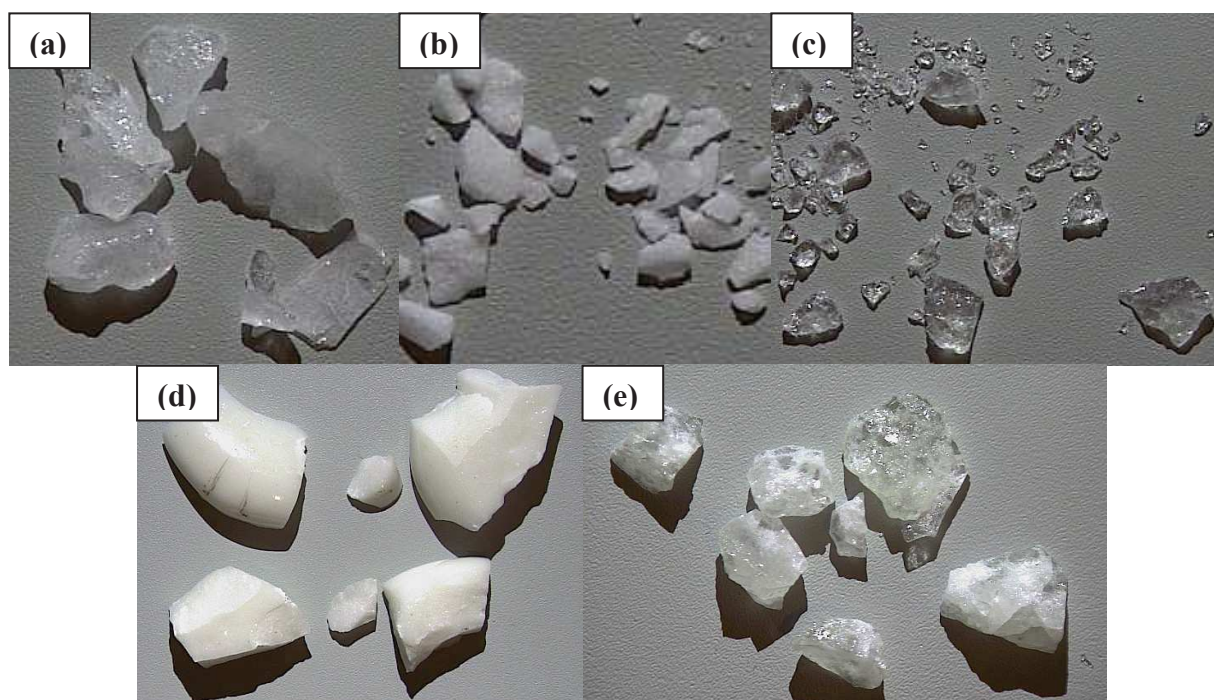


Figure III.2 : Photos des morceaux de corps-mères VG30 (a) VG40 (b) VG50 (c) VG50B (d) VG60 (e)

Les paramètres de maille de ces phases cristallines ont été affinés à l'aide du logiciel Celref V3<sup>131</sup> (Tableau III.2).

### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

Corps-mère	Phase	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
VG40	Quartz- $\alpha$	4.929(4)	5.454(3)	114.76(1)
VG50B	Quartz- $\alpha$	4.914(2)	5.406(2)	113.04(6)
VG60	Quartz- $\alpha$	4.9685(6)	5.6362(4)	120.49(2)
-	$\text{SiO}_2$ quartz- $\alpha$ (Littérature) <sup>161</sup>	4.9134	5.4052	113.007
-	$\text{GeO}_2$ quartz- $\alpha$ (Littérature) <sup>32</sup>	4.984	5.660	121.76

*Tableau III.2 : Paramètres de maille et volume calculé par Celref V3 des phases cristallines ayant pu être affinées présentes dans les corps-mères et comparaison avec les valeurs données dans la littérature, les affinements sont détaillés plus loin (Annexe 3)*

Comme on peut voir sur ce tableau, pour le corps-mère VG50B la phase quartz possède des paramètres de maille voisins de ceux du quartz  $\text{SiO}_2$  pur, celui-ci n'a pas entièrement été dissous lors du plateau en température trop faible ( $1300^\circ\text{C}$ ). En ce qui concerne les phases quartz des corps-mères VG40 et VG60, celles-ci présentent des paramètres de maille supérieurs au quartz pur  $\text{SiO}_2$ . D'après le volume de maille on peut calculer leur teneur en germanium, celle-ci variant de manière linéaire dans le binaire  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ . Pour VG40 on trouve une teneur en germanium proche de 20% et une teneur proche de 86% pour VG60, ce dernier est plus proche de  $\text{GeO}_2$  que de  $\text{SiO}_2$ . La fusion a permis d'obtenir des vitrocéramiques contenant déjà des cristallites de solution solide  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  qui vont ensuite servir de corps-mères pour la croissance de monocristaux de  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ .

#### III.1.1.b. Cycles de croissance

La tâche la plus longue de ce travail de thèse est la croissance des monocristaux de quartz- $\alpha$ , celle-ci peut durer de quelques jours à quelques mois, comportant pour chacune une montée et une descente en température allant de quelques heures à une journée entière. Pour éviter les contaminations d'une croissance à une autre il a été nécessaire de nettoyer l'autoclave, d'abord manuellement puis en lançant de petits cycles de nettoyage à vide, c'est-à-dire uniquement avec le solvant à l'intérieur de l'autoclave afin de dissoudre les dépôts. Ainsi il faut au compteur au minimum une semaine entre chaque croissance. Pour chaque croissance cristalline il a fallu préparer un germe de quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  pur nécessaire à l'épitaxie de  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  sur  $\text{SiO}_2$ . Les germes (001) ont été taillés à l'aide d'une scie à fil à partir d'un long barreau de quartz industriel très pur avant d'être perforés pour pouvoir être maintenus

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

grâce à un fil métallique dans la partie haute de l'autoclave (Figure III.3). Le fil métallique est en or, en argent ou en platine pour éviter sa corrosion en milieu hydrothermal.

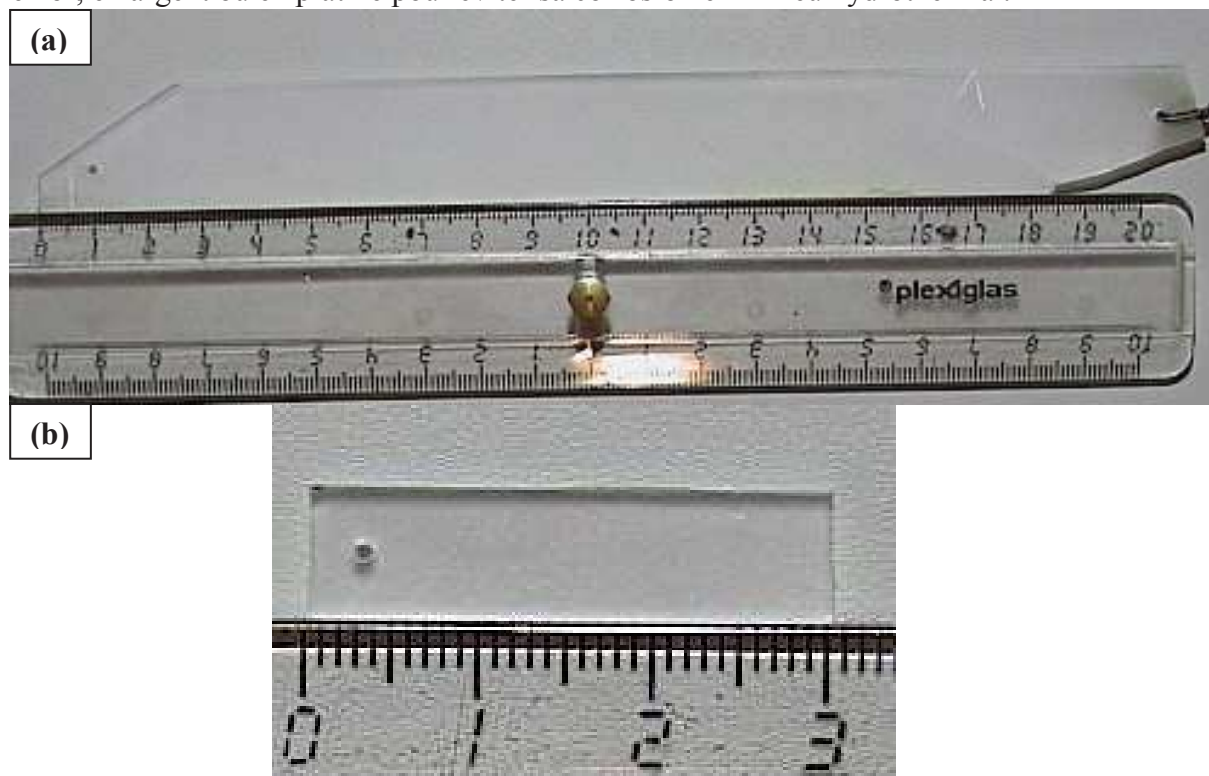
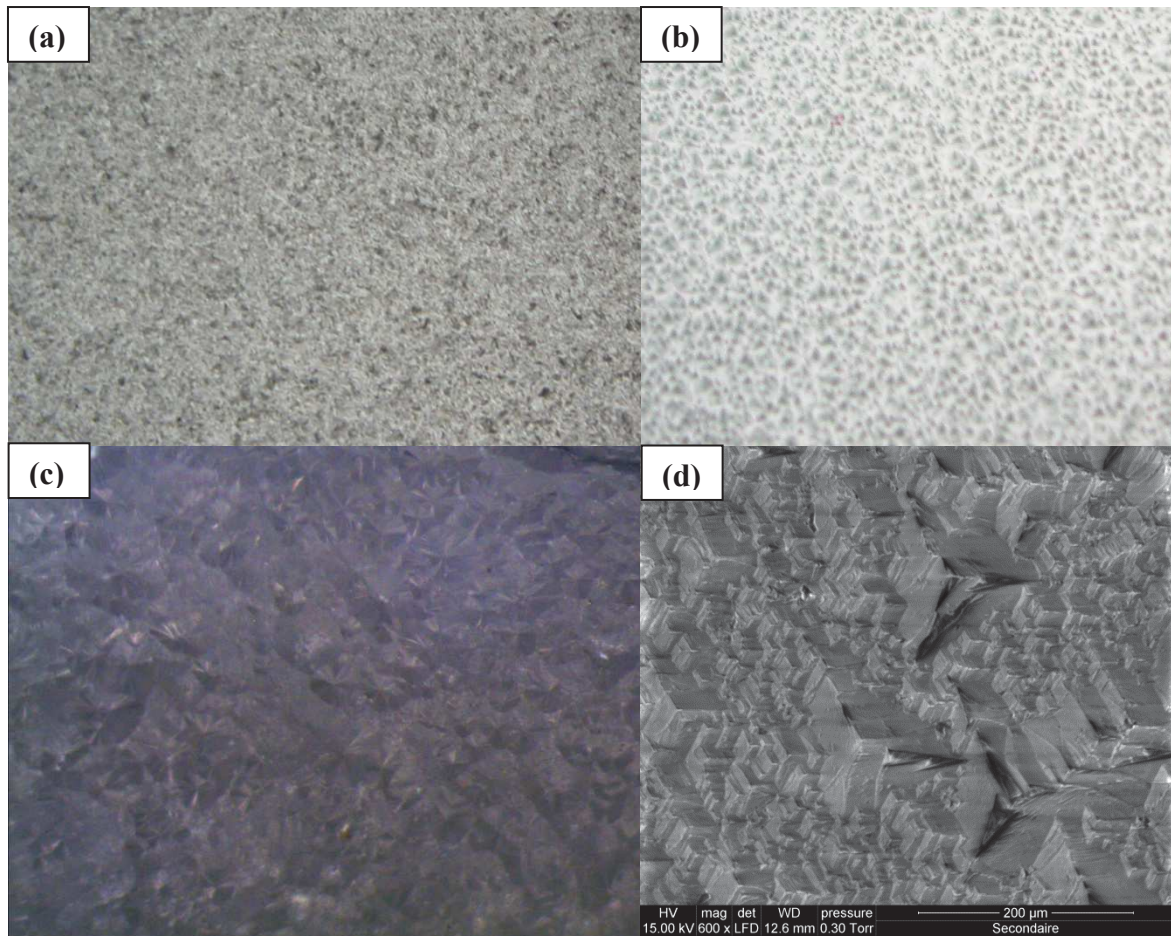


Figure III.3 : Barreau de quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  (a) et germe découpé et perforé (b)

Afin de préparer la surface du germe à l'épitaxie et favoriser la reprise de croissance, une attaque chimique de la surface a été nécessaire à l'aide d'une solution de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  saturée à température ambiante durant 24h. Après découpe, la surface du quartz est fortement rugueuse ; l'attaque chimique fait apparaître des figures d'attaque très particulières de forme triangulaires provenant de l'axe hélicoïdal d'ordre 3 perpendiculaire la surface. Ces figures se retrouvent également mais dans une géométrie inversée (convexes au lieu de concaves) à la surface des cristaux de quartz après croissance cristalline (Figure III.4). Cette attaque chimique n'est pas nécessaire si le solvant est suffisamment agressif : en effet dans l'industrie, l'emploi de  $\text{NaOH}$  1M attaque les germes durant la montée en température de l'autoclave.





*Figure III.4 : Surface d'un germe de quartz avant attaque chimique (a) après attaque chimique (b) et après croissance cristalline observées au microscope optique au grossissement X20 (c) et après croissance observée au microscope électronique à balayage grâce aux électrons secondaires (d)*

La réalisation d'un cycle de croissance nécessite de calculer de manière précise le taux de remplissage en fonction des conditions pression-température désirées. La pression étant autogène n'est obtenue qu'en fonction de la température, du taux de remplissage de l'autoclave et de la nature et concentration du solvant (Figure III.5). Pour une même température et un même taux de remplissage, plus la concentration en soude diminue, plus la pression augmente, faisant tendre le comportement vers celui de l'eau pure comme défini par les abaques pression-température-remplissage définis par Kennedy<sup>117</sup>. Le calcul du taux de remplissage du solvant pour chaque croissance est calculé de la manière suivante :

$$\text{Taux de remplissage (\%)} = 100 * \left( \frac{V_{\text{Solvant}}}{V_{\text{libre}}} \right)$$

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Avec :

$$V_{libre} = \left( V_{Autoclave\ vide} - (V_{panier} + V_{Echelle} + V_{Corps-m\grave{e}re} + V_{Germe} + V_{Fil}) \right)$$

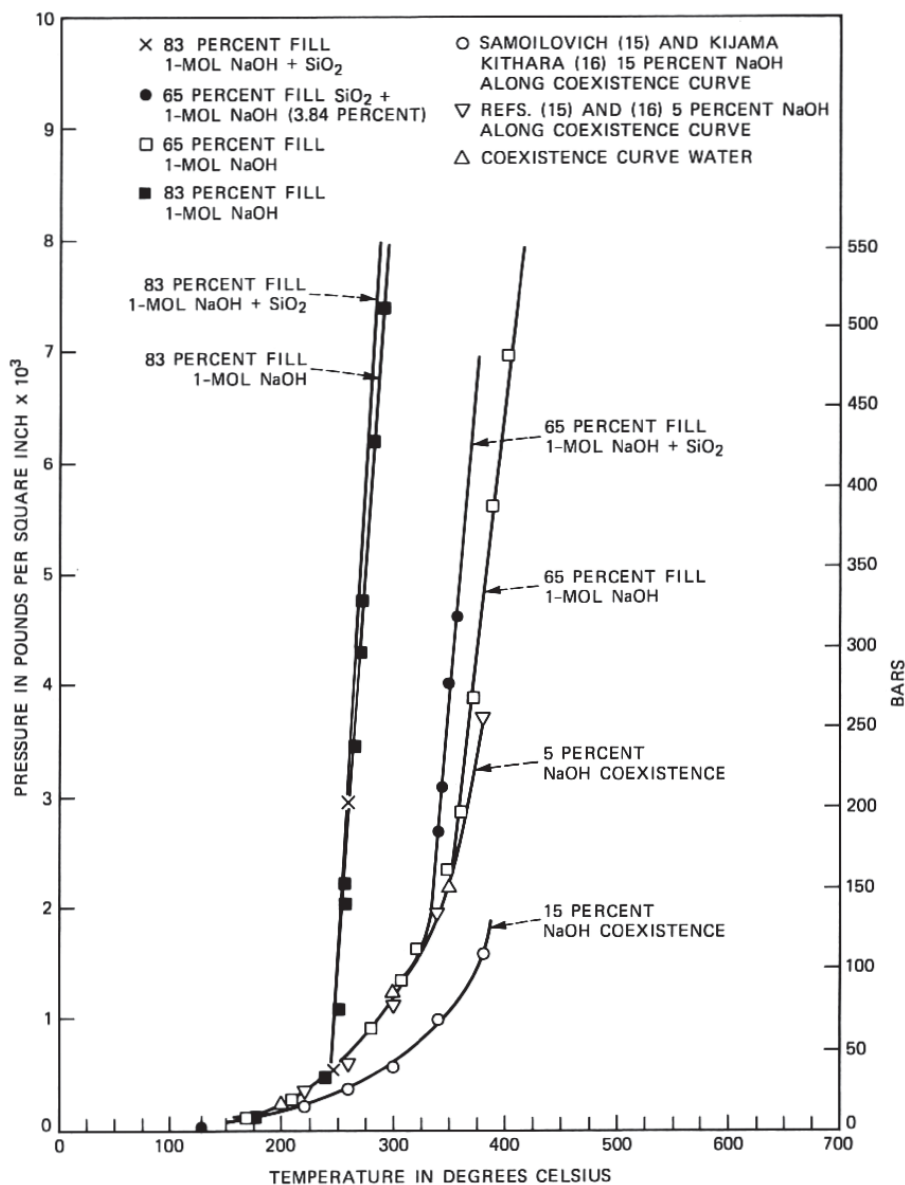


Figure III.5 : Comparaison des abaques de pression en fonction de la température pour différentes concentrations de NaOH<sup>163</sup>

Le volume des éléments internes (panier et échelle) a été déterminé pour chaque autoclave par différence de volume dans une éprouvette graduée remplie d'eau. Le volume de chaque autoclave vide a été déterminé par différence de masse avec un remplissage à l'eau jusqu'au niveau de l'obturateur de l'autoclave (pour le corps de l'autoclave) et avec une éprouvette graduée pour les tuyaux et jointures reliées à l'autoclave. En ce qui concerne le germe, l'attache métallique et les corps-mères, ceux-ci sont pesés avant chaque croissance et leur volume est déduit en connaissant leur densité (Tableau III.3).



### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

Composé	Densité
VG30	2.61
VG40	2.93
VG50	2.93
VG60	3.03
Germe de quartz $\text{SiO}_2$	2.65
Fil d'argent	10.49
Fil d'or	19.30
Fil de platine	21.45

Tableau III.3 : Densité des corps-mères employés pour les synthèses  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  mesurées par pycnométrie à l'hélium, et valeurs de référence pour les germes et les fils

Les paramètres thermodynamiques de chaque croissance sont mesurés et enregistrés à intervalles réguliers, toutes les 10 secondes durant les montées et descentes en température, et toutes les 10 minutes durant le plateau de température ; ceci afin de ne pas surcharger la mémoire vive de l'ordinateur après plusieurs semaines de croissance. Les profils de croissance sont assez similaires, seules les valeurs des plateaux de températures en haut et en bas de l'autoclave et de la pression changent à chaque cycle (Figure III.6).

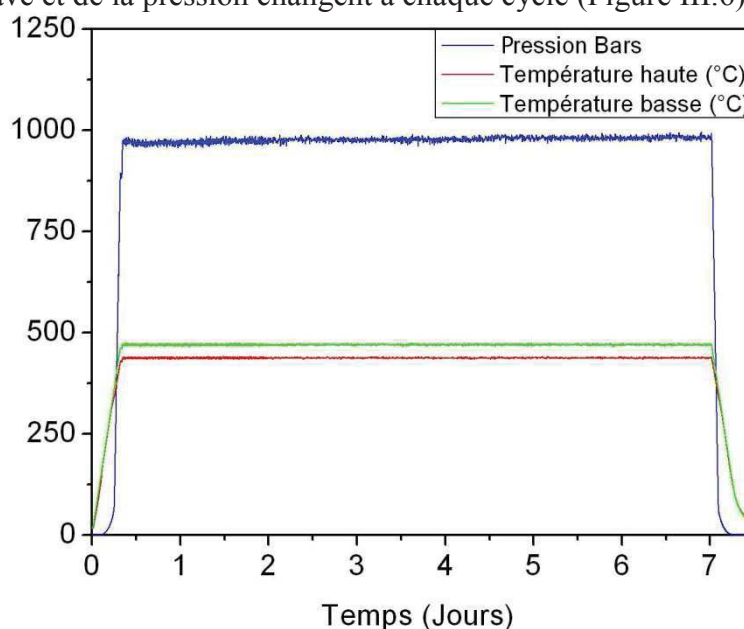


Figure III.6 : Paramètres thermodynamiques du cycle de croissance SiGe12

A chaque croissance cristalline le germe est pesé puis mesuré au pied à coulisse avant et après croissance afin de calculer les vitesses de croissance sur les directions  $X$  [100] et  $Z$  [001]. La synthèse d'une partie des croissances cristallines est présentée (Tableau III.4).

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Cycle	Solvant	Corps- mère	P (bar)	T <sub>diss</sub> (°C)	T <sub>cr</sub> (°C)	$\Delta T$ (°C)	% <sub>at</sub> moyen en Ge	Durée (j)	Croissance sur Z (mm)	V <sub>cr</sub> sur Z ( $\mu\text{m}/\text{jour}$ )
SiGe1	H <sub>2</sub> O	VG30	1035	450	444	6	Pas de croissance	22	0	0
SiGe2	H <sub>2</sub> O	VG30	920	400	378	22	Pas de croissance	24	0	0
SiGe3	H <sub>2</sub> O	VG40	1150	440	421	19	Pas de croissance	20	0	0
SiGe4	H <sub>2</sub> O	VG40	1250	431	405	26	Pas de croissance	15	0	0
SiGe5	H <sub>2</sub> O	VG40 + SiO <sub>2</sub> quartz	1550	454	440	14	Pas de croissance	23	0	0
SiGe6	NaOH 0.2M	VG40	1310	470	448	22	0.6	24	0.92	19
SiGe7	NaOH 0.2M	VG30	1450	460	429	31	2.2	27	2.66	49
SiGe8	NaOH 0.2M	VG40	950	470	445	25	2.5	6	0.73	61
SiGe9	NaOH 0.2M	VG50	1540	410	383	27	2.4	25	1.86	37
SiGe10	NaOH 0.1M	VG50	1450	415	385	30	Germe dissous	63	0	0
SiGe11	NaOH 0.05M	VG50	1300	391	358	33	3.0	34	4.15	61
SiGe12	NaOH 0.05M	VG50	975	470	438	32	8.0	6	1.10	92
SiGe13	NaOH 0.05M	VG50	1230	470	435	35	5.0	62	3.24	52
SiGe14	NaOH 0.05M	VG60	2660	311	292	19	2.6	26	3.20	62
SiGe15	NaOH 0.05M	VG50	2000	500	470	30	7.5	6	4.21	351
SiGe16	NaOH 0.05M	VG50	1950	500	491	9	Germe dissous	52	0	0
SiGe17	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.03M	VG50B	1440	522	493	29	Germe dissous	28	0	0
SiGe18	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.015M	VG50B	1070 puis 1510	470 puis 518	448 puis 494	22 puis 24	Germe presque dissous	14 (2X 7j)	0	0

*Tableau III.4 : Paramètres de croissance : solvant, corps-mère, pression, température de dissolution, température de croissance, gradient de température, % atomique en germanium moyen, durée, croissance totale selon Z et vitesse de croissance par face selon Z.*

La modification des paramètres entre chaque croissance a été déterminée de manière empirique afin d'optimiser le taux de germanium dans les cristaux. De nombreux autres essais

### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

ont été tentés mais arrêtés prématurément à cause de fuites de solvant durant la montée en pression. Lorsqu'un cristal a été obtenu, sa transparence est un premier indicateur de sa qualité, l'état visuel de chaque cristal obtenu est listé (Tableau III.5). Lorsqu'un trop fort gradient de solubilité existe au sein de l'autoclave, la partie haute du cristal pousse plus vite que la partie basse, ce qui explique la forme en biseau pour certains.

Cycle de croissance	Etat visuel
SiGe6	Transparent, vitesse de croissance uniforme selon $Y$
SiGe7	Transparent, en forme de biseau
SiGe8	Transparent, vitesse de croissance uniforme selon $Y$
SiGe9	Transparent, vitesse de croissance uniforme selon $Y$
SiGe11	Transparent, vitesse de croissance uniforme selon $Y$
SiGe12	Transparent, vitesse de croissance uniforme selon $Y$
SiGe13	Trouble, en forme de biseau, la partie du bas est partiellement dissoute
SiGe14	Transparent, vitesse de croissance uniforme selon $Y$ , fissuré
SiGe15	Transparent, en forme de biseau, la partie du bas est partiellement dissoute

*Tableau III.5 : Epaisseur et état visuel des cristaux obtenus lors des croissances cristallines*

Les conditions de croissance sont récapitulées dans le cas où les cristaux sont obtenus pour le solvant NaOH 0.05M uniquement (Figure III.7). Les valeurs ont été normalisées par rapport au maximum obtenu lors de chaque croissance :

- $V_{Cr}$  max = 351  $\mu\text{m}/\text{jour}$

- $P$  max = 2660bar

- $T_{Cr}$  max = 470°C

- $\Delta T$  max = 35°C

-Taux moyen en Ge max = 8.0%<sub>at</sub>

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

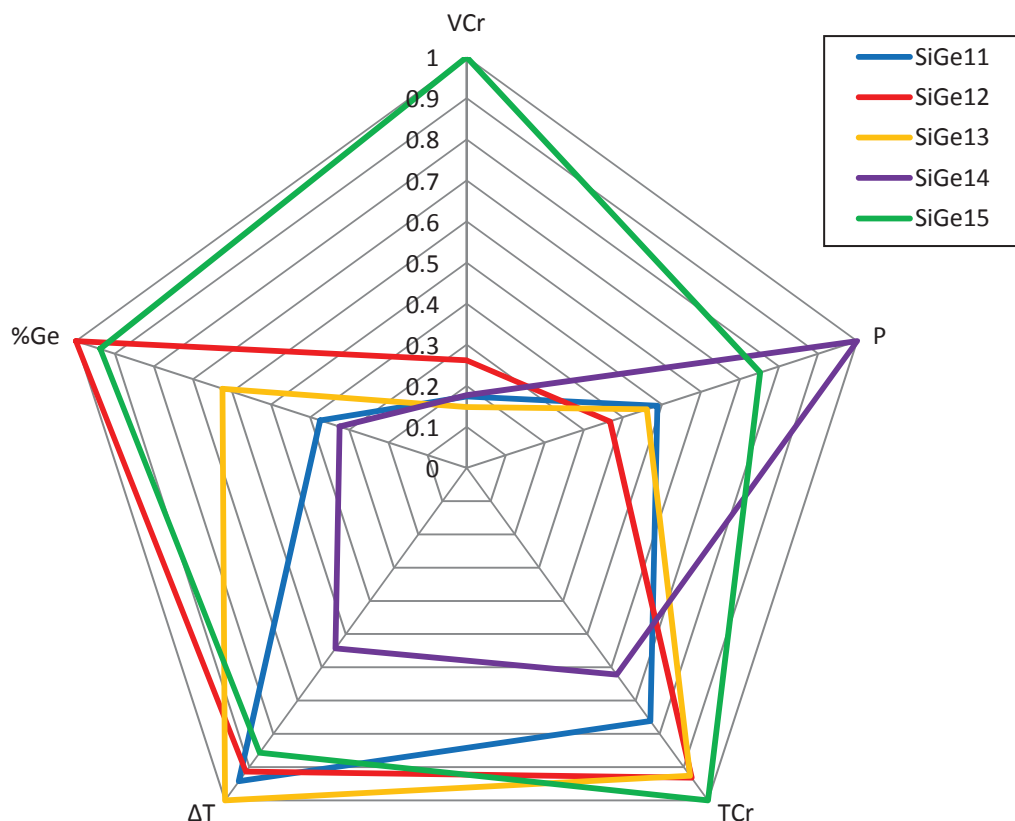


Figure III.7 : Valeurs normalisées des vitesses de croissance, pressions, températures de croissance, gradients de température et taux de germanium moyen dans les cristaux obtenus dans NaOH 0.05M

L'effet de la température de croissance, du gradient de température et de la pression sur la vitesse de croissance est visible sur cette figure pour la croissance SiGe15. L'effet de la température de croissance sur le taux de germanium, comme expliqué dans la partie suivante de ce manuscrit est également visible pour les croissances SiGe12 et SiGe15.

Pour chaque croissance réalisée, les dépôts sur les parois de l'autoclave ainsi que les résidus de corps-mère ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre ainsi qu'au microscope électronique à balayage couplé à un analyseur de rayons X à dispersion d'énergie. Ces analyses servent à mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques ayant eu lieu pendant la croissance. Une fois les cristaux obtenus, ceux-ci ont été découpés selon un plan perpendiculaire à l'axe  $Y$  cartésien grâce à une scie à fil. Ces cristaux ont été ensuite analysés en surface en utilisant la spectroscopie Raman afin de connaître leur composition chimique rapidement grâce à la relation établie par V. Ranieri. Celle-ci relie la position mesurée du mode A1 de plus grande amplitude correspondant à la vibration de la liaison O-Si/Ge-O au

### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

taux de germanium dans le quartz<sup>94-95</sup>. Ici, aucun spectre Raman n'est présenté. Cette méthode a été utilisée pour une première estimation du taux de germanium incorporé dans les cristaux à la sortie de l'autoclave. Les cristaux ont été ensuite inclus dans de la résine époxy puis polis optiquement (Figure III.8) afin d'être analysés par EPMA en effectuant une cartographie selon la direction de croissance Z.

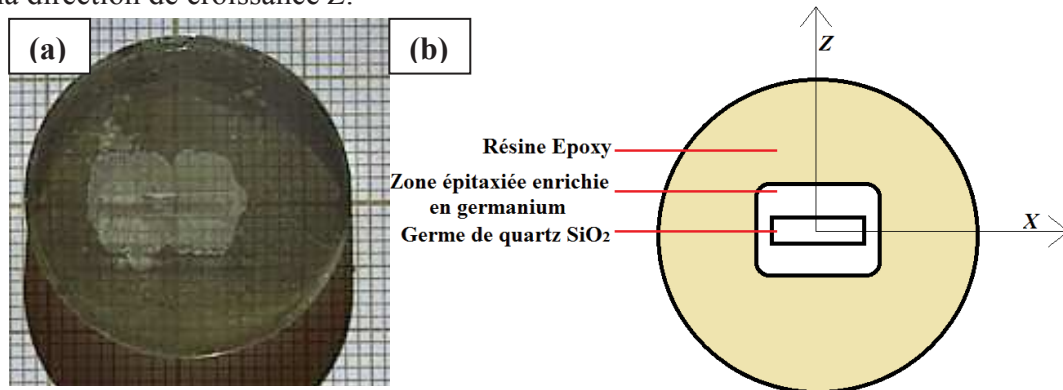


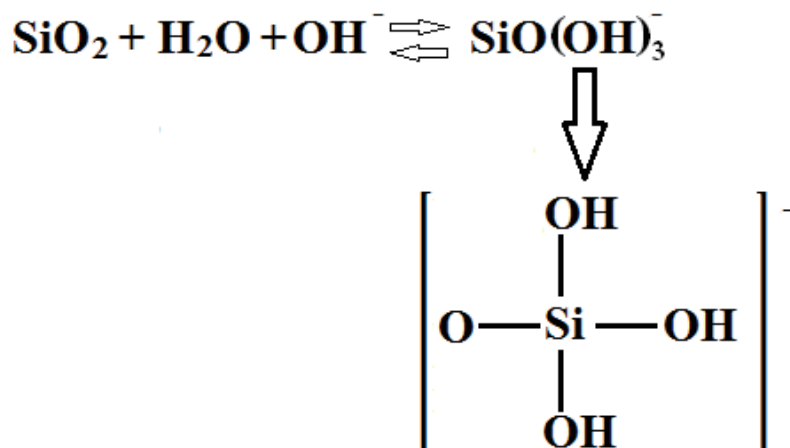
Figure III.8 : Cristal provenant de la croissance SiGe13, inclus dans de la résine époxy poli optiquement (a) et schéma explicatif avec les orientations cristallines (b)

#### III.1.2. Analyses des paramètres de croissance

##### Nature du solvant

Le premier aspect à avoir été pris en compte dans la recherche des paramètres de croissance optimaux est le solvant. Les croissances cristallines ont d'abord été réalisées dans l'eau pour poursuivre les conditions exposées par V.Ranieri<sup>18</sup>, mais devant l'absence d'épitaxie, un peu de soude (0.2M) a été ajoutée pour les croissances suivantes. La concentration en soude a été progressivement diminuée jusqu'à 0.05M pour limiter l'apport d'ions  $\text{Na}^+$  susceptibles de faire précipiter du germanate de sodium<sup>89</sup>  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  ( $I4_1/a$ ,  $a = 14.980\text{\AA}$   $c = 7.384\text{\AA}$ )<sup>164</sup> indésirable qui consomme une partie du germanium en solution. De bons résultats ont été obtenus dans de la soude 0.05M, concentration qui a été utilisée pour la plupart des essais fructueux.

Deux croissances ont été réalisées en milieu carbonate de sodium, ce solvant plus agressif que la soude de même concentration permet de solubiliser plus de quartz dans les mêmes conditions de pression et de température (Figure III.9).



*Figure III.9: Solvation du quartz en milieu basique pour un pH compris entre 12 et 14  
(mécanisme valable pour  $\text{GeO}_2$  en remplaçant Si par Ge)<sup>165-166</sup>*

Ceci s'explique par la production d'ions  $\text{OH}^-$  supérieure pour  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en milieu hydrothermal provenant des équations d'équilibre acido-basiques  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$  et  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}^-$  dont les équilibres se déplacent vers la droite lorsque la pression et la température augmentent<sup>167</sup>. Dans les conditions normales de pression et de température on a :

$$K_{B1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$
 avec  $\text{p}K_{B1} = 3.68$

$$K_{B2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$$
 avec  $\text{p}K_{B2} = 7.63$

Ces deux  $K_B$  augmentent en conditions hydrothermales ce qui augmente la concentration en ions  $\text{OH}^-$ . A ce jour, de bonnes conditions de croissance cristallines dans le carbonate de sodium n'ont pas encore été trouvées.

### Nature du corps-mère

Le deuxième paramètre à avoir été pris en compte est la nature du corps-mère. Tous les corps-mères employés ici sont de nature vitreuse, ce qui favorise sa dissolution en début de croissance. Cependant en milieu hydrothermal celui-ci se transforme petit à petit en mélange biphasé de quartz  $\text{SiO}_2$  et d'argutite  $\text{GeO}_2$  comme identifié en DRX et au MEB (Figure III.10). L'argutite est un polymorphe de  $\text{GeO}_2$  de structure de type rutile ( $P4_2/mnm$ ,  $a = 4.4066\text{\AA}$   $c = 2.8619\text{\AA}$ )<sup>168</sup>, celui-ci est moins soluble que la structure quartz moins compacte. La teneur en germanium dans le cristal final est légèrement supérieure avec un corps-mère plus riche en germanium, et ceci pour des gammes de pression et de température similaires (par exemple entre les croissances SiGe7 et SiGe13).



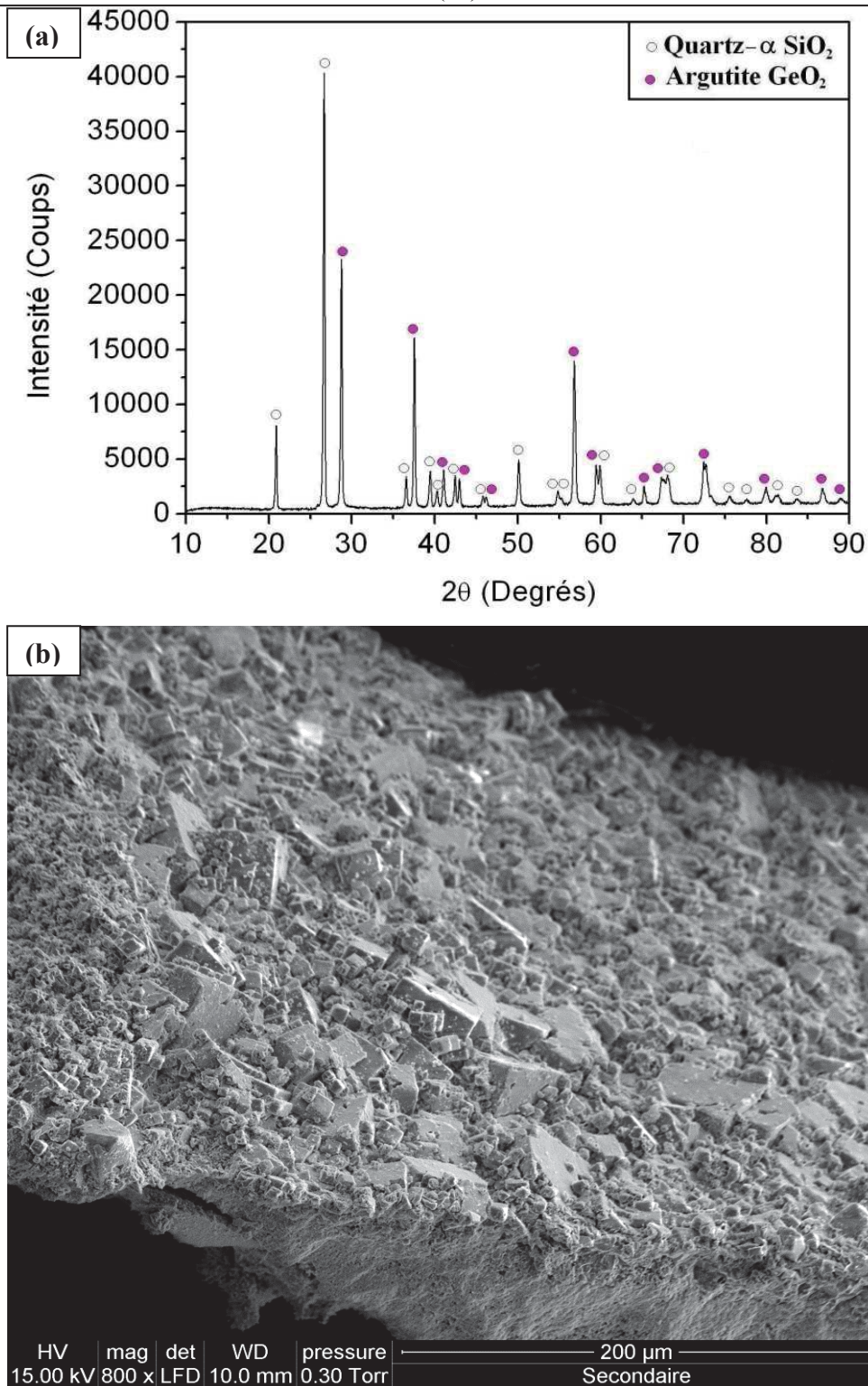


Figure III.10 : Diffractogramme du corps-mère restant après la croissance SiGe12 (a) et son image au MEB avec des électrons secondaires (b)

Le corps-mère VG50 contenant 50% de germanium est celui qui a été le plus employé. En effet il possède un fort taux de germanium et se dissout aisément en début de croissance grâce à sa structure vitreuse, contrairement à VG50B et VG60.



### Pression

Le paramètre pression joue un rôle primordial dans les croissances  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ . L'utilisation de deux autoclaves, l'un en haute pression (900bar à 1600bar) et l'autre en très haute pression (1600bar à 2800bar) a permis d'explorer des domaines de pressions élevées encore inexplorés dans notre laboratoire pour la croissance de ces matériaux. Pour des mêmes températures de dissolution et de croissance, une pression plus élevée induit un gradient de solubilité plus important dans le cas du quartz (Figure III.11). Ce phénomène se traduit par une forte vitesse de croissance. Ainsi la croissance SiGe15 à 2000bar avec des températures de croissance et de dissolution de 470°C et 500°C respectivement a permis au cristal de pousser sur la direction Z de 351 $\mu\text{m}$  par jour sur chaque face. En comparaison, avec le même solvant, le même corps-mère et pour des températures de croissance et de dissolution notablement plus faibles (435°C et 470°C respectivement), la croissance SiGe13 avec sa pression beaucoup plus faible de 1230bar n'a permis au cristal de ne pousser à 52 $\mu\text{m}$  par jour sur chaque face dans la direction Z.

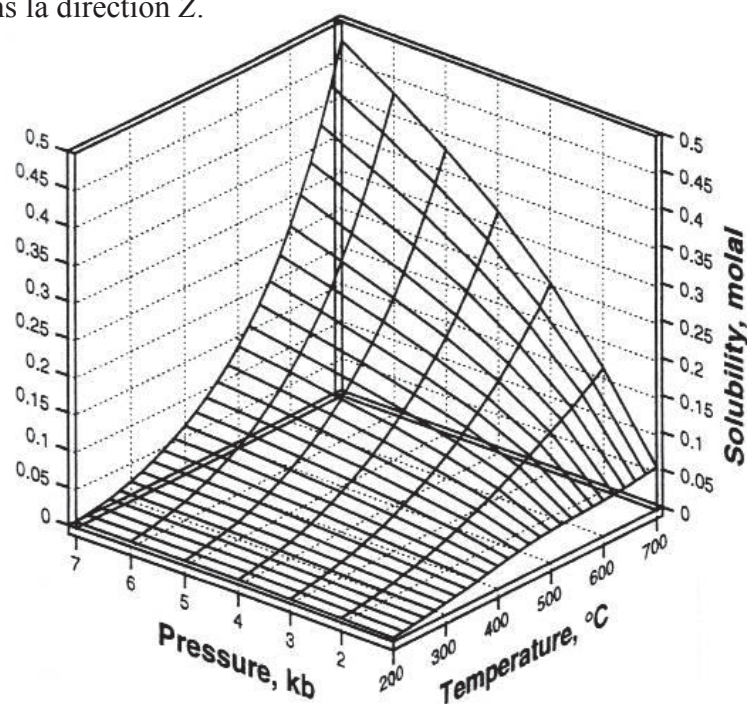
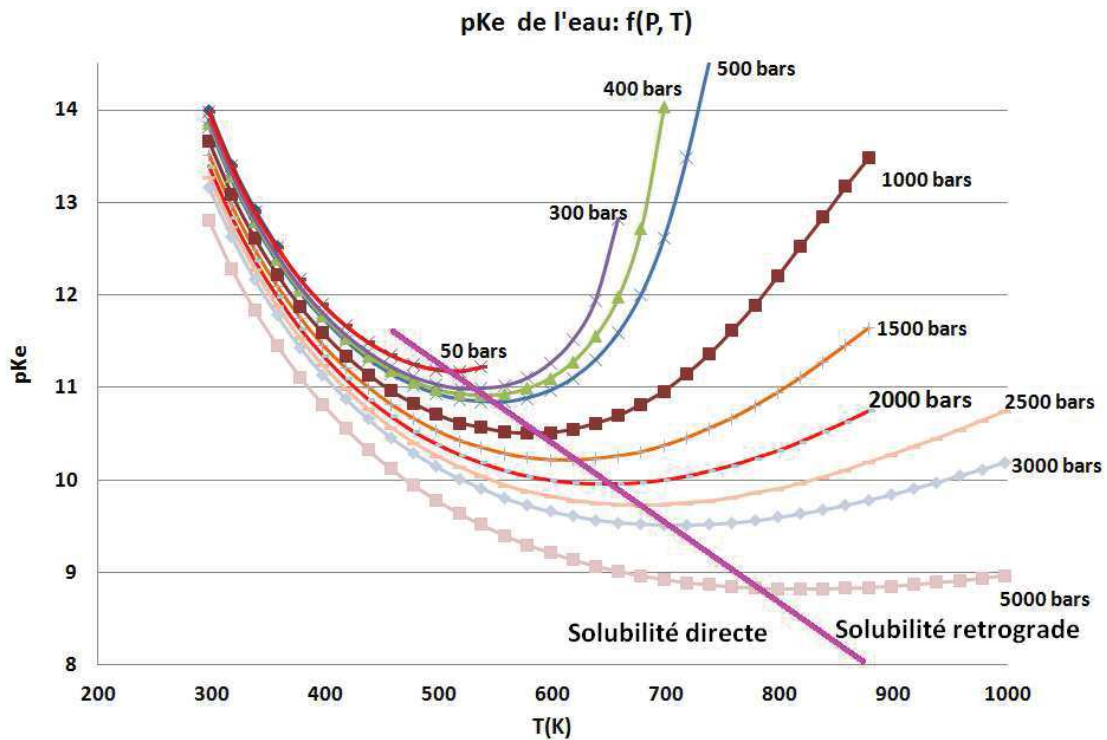


Figure III.11 : Solubilité du quartz en fonction de la pression et de la température dans l'eau<sup>169</sup>

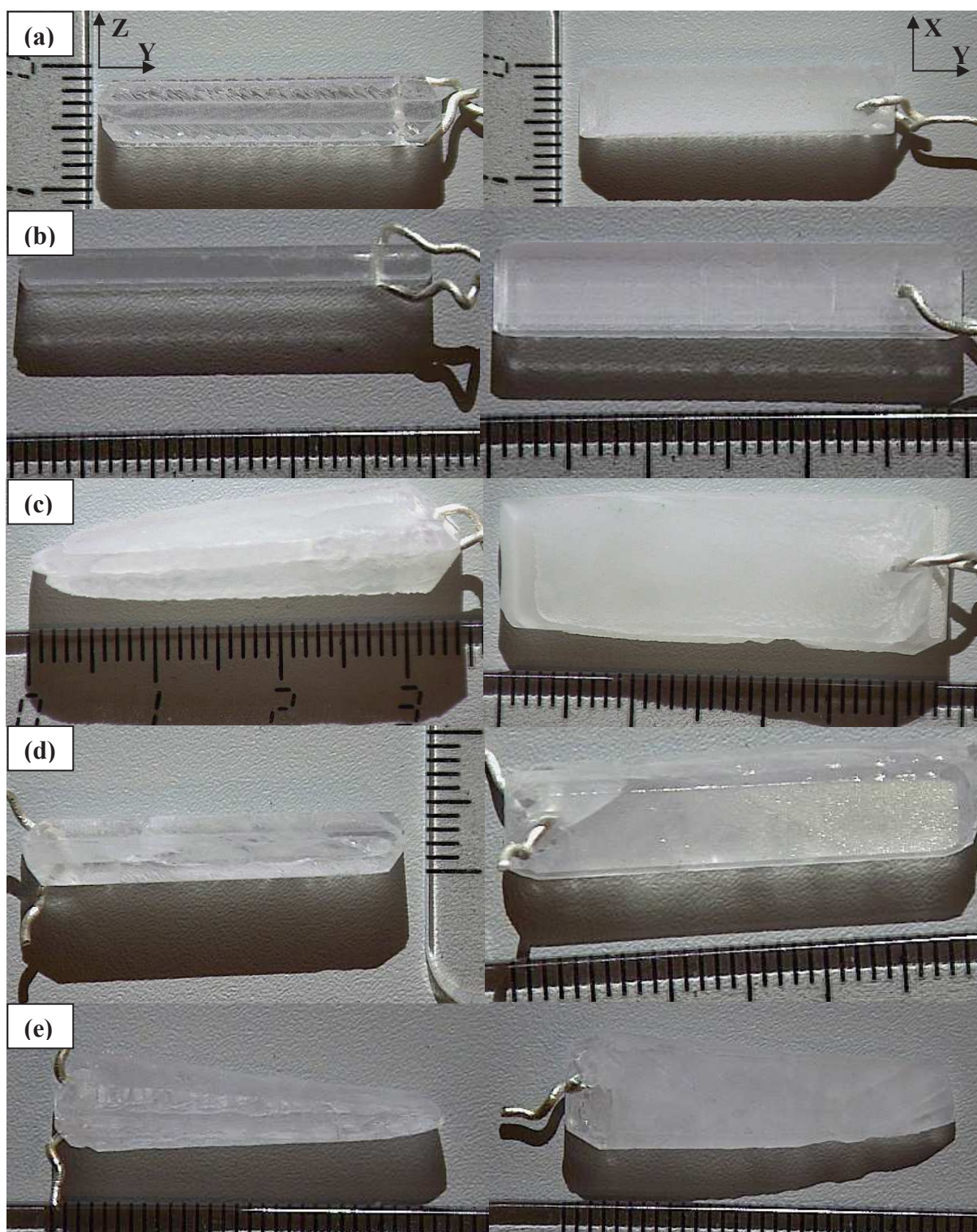
Ce phénomène s'explique par la baisse du  $pK_e$  de l'eau lorsque la pression augmente ce qui élève de ce fait la concentration en  $\text{OH}^-$  dans le solvant et donc la solubilité du quartz (Figure III.12). Il faut être vigilant car la solubilité du quartz dans l'eau pure peut devenir rétrograde au-delà d'une certaine température (à partir de 330°C à 1000bar par exemple).



*Figure III.12 :  $pK_e$  de l'eau en fonction de la pression et de la température tracé à partir des données de Marshall et Franck<sup>170</sup>*

### Température

Le rôle de la pression sur la teneur en germanium n'est pas direct. La croissance SiGe15 a permis d'obtenir une teneur en germanium de l'ordre de 8% mais ceci s'explique en grande partie par la température de dissolution et de croissance. Si l'on compare la croissance SiGe14 à la croissance SiGe15, tous les deux à des très hautes pressions (2660bar et 2000bar) les faibles températures de dissolution et de croissance de SiGe14 (311°C et 292°C respectivement) ont conduit à un cristal ayant un plateau de germanium de 2.6%. Le gradient de température quant à lui est directement relié au gradient de solubilité du quartz. En effet lorsque celui-ci est très fort, la vitesse de croissance devient élevée. Il faut faire attention à ne pas avoir de vitesse de croissance trop élevée car des défauts peuvent apparaître, tels que des inclusions de fluide dans le cristal ou des défauts d'empilement cristallin. De plus un gradient de solubilité trop important entraîne une vitesse de croissance inhomogène entre le haut et le bas du cristal (croissances SiGe13 et SiGe15). Une descente en pression trop rapide peut provoquer des fissures dans le cristal, comme c'est le cas pour la croissance SiGe14 (Figure III.13). Ainsi pour la plupart des croissances la montée et la descente en température sont de 60°C/h, sauf pour les croissances à très hautes pressions (>1800bar) pour lesquelles les rampes de température sont plutôt de l'ordre de 15°C/h à 30°C/h.



*Figure III.13 : Photographie de quelques cristaux obtenus lors des croissances SiGe11(a)  
SiGe12 (b) SiGe13 (c) SiGe14 (d) SiGe15 (e)*

Un cristal très opaque et blanc comme celui obtenu lors de la croissance SiGe13 est un signe d'une présence de défauts comme des dislocations ou des inclusions de fluide. Les profils EPMA réalisés sur les cristaux obtenus dans la direction de croissance [001]



### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

permettent de voir que le meilleur compromis est une température élevée combinée à une pression élevée (Figure III.14).

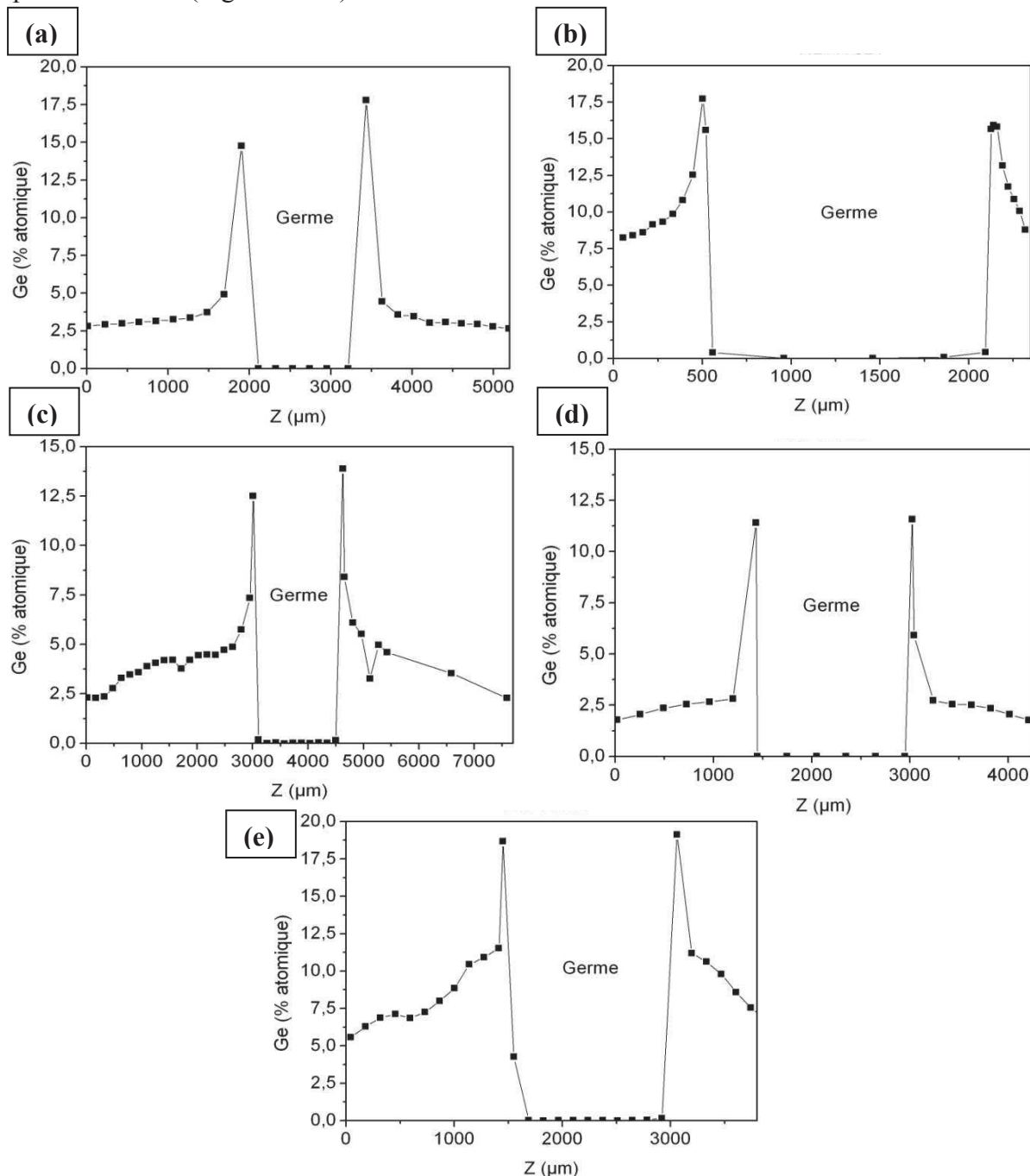


Figure III.14 : Cartographie EPMA selon la direction de croissance Z sur les cristaux provenant des croissances  $\text{SiGe11}$ (a)  $\text{SiGe12}$  (b)  $\text{SiGe13}$  (c)  $\text{SiGe14}$  (d)  $\text{SiGe15}$  (e), la zone centrale ne contenant pas de germanium correspond au germe de chaque cristal

Sur ces profils EPMA on peut remarquer dans chaque cas une forte teneur en germanium à la reprise de croissance de part et d'autre du germe, celui-ci comporte 0% de germanium sur les graphiques car il est en  $\text{SiO}_2$  pur. La phase vitreuse, plus soluble que la phase cristallisée entraîne une forte concentration en germanium en solution et donc dans le

cristal en début de croissance. Ensuite le corps-mère cristallise sous conditions hydrothermales ce qui diminue sa solubilité. Lorsque le corps-mère se stabilise en quartz  $\text{SiO}_2$  et en argutite  $\text{GeO}_2$  on obtient une harmonisation des vitesses de dissolution de ces deux composés ce qui explique l'établissement d'un plateau dans la teneur en germanium, plus faible qu'en début de croissance à cause de la faible solubilité de l'argutite. On peut déduire de ces profils EPMA que la différence de solubilité de l'argutite entre la température de dissolution et la température de croissance dans l'autoclave augmente à haute température et haute pression. Une autre chose à remarquer est la symétrie des teneurs en germanium de part et d'autre du germe, signe que le cristal pousse uniformément et à la même vitesse des deux côtés. Il aurait été intéressant d'essayer des croissances encore plus hautes en température mais d'une part les autoclaves utilisés ne sont pas conçus pour dépasser des températures de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$ , d'autre part le germe de  $\text{SiO}_2$  quartz- $\alpha$  se rapprocherait dangereusement de la transition  $\alpha$ - $\beta$  à  $573^\circ\text{C}$ . Le désordre dynamique augmente proche de cette transition de phase induisant des défauts cristallins qui se propagent lors de la croissance cristalline. Il est en théorie possible de faire des croissances cristallines à plus haute température si l'on dispose d'un germe de quartz- $\alpha$  enrichi en germanium et possédant donc une transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  à température plus élevée. Cette solution permettrait aussi de réduire le désaccord de maille entre la zone épitaxiée et le germe de  $\text{SiO}_2$  pur, ce qui limiterait les défauts cristallins à la reprise de croissance.

### III.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

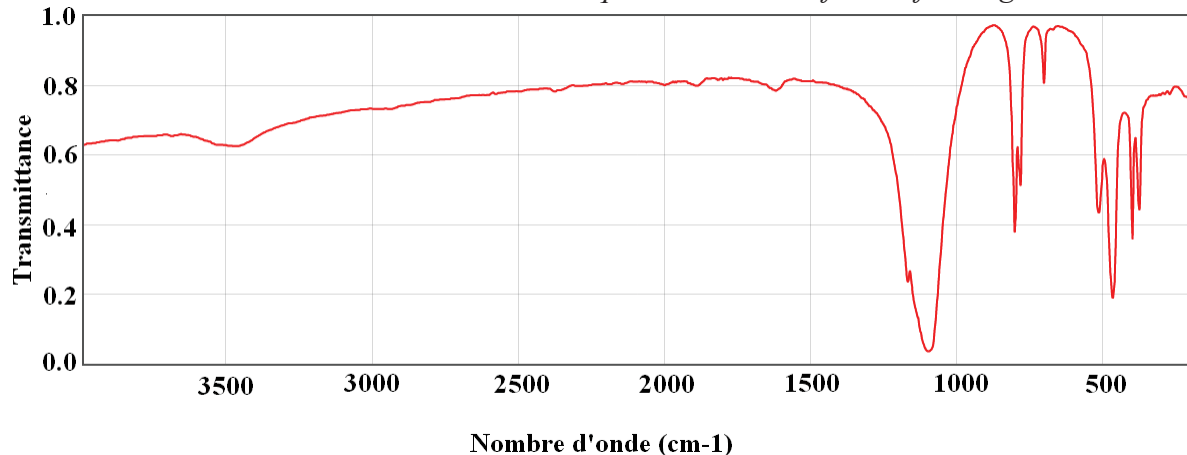
#### III.1.3.a. Mesure de la qualité grâce au coefficient $\alpha_{3500}$

Les modes de vibrations du quartz étant bien connus (Tableau III.6), l'apport de la spectroscopie infrarouge sur le quartz (Figure III.15) nous aide à quantifier la teneur en groupements hydroxyles  $-\text{OH}$  présents au sein du matériau dont les fréquences de vibration forment des bandes entre  $3100\text{cm}^{-1}$  et  $3700\text{cm}^{-1}$

### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

Mode	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
A <sub>2</sub>	364	E	128	E	697
A <sub>2</sub>	495	E	265	E	797
A <sub>2</sub>	778	E	394	E	1072
A <sub>2</sub>	1071	E	450	E	1163

*Tableau III.6 : Modes de vibrations du quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  actifs en infrarouge<sup>149</sup>*



*Figure III.15 : Spectre infrarouge du quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  en transmission<sup>149</sup>*

Ces groupements sont considérés comme des impuretés dans le quartz, pouvant se greffer au réseau cristallin sous forme libre ou liée, diminuant ainsi les propriétés piézoélectriques du quartz. Les bandes d'absorption reliées aux groupements hydroxyles se situent de  $3100\text{cm}^{-1}$  à  $3700\text{cm}^{-1}$ , il est donc possible, non seulement de les repérer par cette technique, mais également de cartographier les cristaux pour contrôler l'évolution de cette teneur le long de la croissance cristalline suivant un axe de croissance (l'axe  $z$  dans notre cas). On peut ensuite calculer le facteur d'absorption  $\alpha_{3500}$  d'après la norme IEC standard 2004<sup>150</sup> par l'équation :

$$\alpha_{3500} = \frac{1}{d} \log \frac{T_{3800}}{T_{3500}}$$

Avec  $d$  l'épaisseur en cm de l'échantillon,  $T_{3800}$  et  $T_{3500}$  respectivement les transmittances obtenues à  $3800\text{cm}^{-1}$  et  $3500\text{cm}^{-1}$ . Plus ce facteur est élevé, plus le matériau contient de groupements hydroxyles. Pour une meilleure précision on effectue la spectroscopie infrarouge sur des lames épaisses (autour de 1mm) de manière à sommer les groupements hydroxyles contenus dans le matériau grâce à la loi de Beer-Lambert<sup>151</sup> :

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

$$I_{(\lambda,x)} = I_{0(\lambda)} e^{-\alpha x}$$

Avec :

$I$  : Intensité lumineuse

$\lambda$  : Longueur d'onde

$x$  : Distance dans l'échantillon

$\alpha$  : Coefficient d'absorption linéique, relié à la teneur en espèces absorbantes dans l'échantillon.

### III.1.3.b. Mesure de la qualité des cristaux

En vue des applications piézoélectriques du matériau il est important de limiter la teneur en groupements hydroxyles présents dans le quartz. Afin de caractériser la présence de groupements –OH, des lames cristallines coupées dans quelques cristaux ont été analysées par spectroscopie infrarouge en transmission. Deux types de lames ont été analysés :

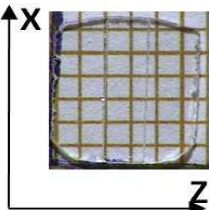
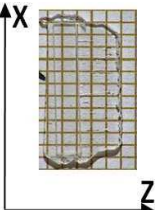
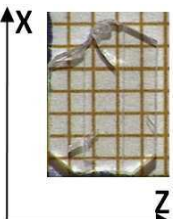
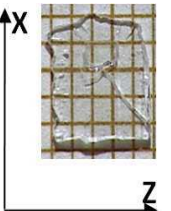
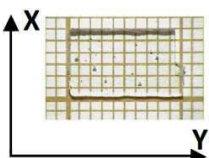
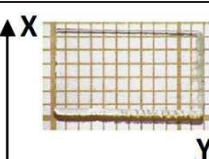
-Des lames  $Y$  (010), afin de voir l'évolution de cette teneur en fonction de la direction de croissance suivant l'axe  $Z$

-Des lames  $Z$  (001), pour évaluer l'homogénéité de la teneur en –OH selon  $X$  et  $Y$ .

En principe, si la croissance est uniforme, une coupe  $Z$  devrait avoir une teneur en groupements –OH rigoureusement identique en tout point. En ce qui concerne les lames  $Y$ , elles ont été prélevées dans des cristaux ayant des paramètres de croissance assez différents afin de comparer l'influence de la pression et de la température sur la qualité des cristaux, chacun de ces cristaux a été réalisé dans le même solvant à savoir NaOH 0.05M. Chaque lame a été polie jusqu'à une « qualité optique » recto-verso afin d'éviter la diffusion de lumière sur les faces d'entrée et de sortie du faisceau. Deux lames  $Z$  (SiGe11Z et SiGe14Z) ont été étudiées de cette manière : les autres cristaux n'étant pas assez épais selon l'axe  $Z$  pour en extraire des lames. Un récapitulatif des lames étudiées en spectroscopie infrarouge est présenté en fonction des paramètres de cristallogenèse T et P (Tableau III.7).



### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

Nom de la lame	Croissance cristalline	Orientation cristalline	Teneur en germanium (% atomique)	Pression (Bar)	Température de croissance (°C)	Photo de la lame
SiGe11Y	SiGe11	Y	De 2.7 à 17.8	1300	358	
SiGe13Y	SiGe13	Y	De 2.3 à 13.9	1230	435	
SiGe14Y	SiGe14	Y	De 1.8 à 11.6	2660	292	
SiGe15Y	SiGe15	Y	De 5.6 à 19.1	2000	470	
SiGe11Z	SiGe11	Z	2.8	1300	358	
SiGe14Z	SiGe14	Z	2.3	2660	292	

*Tableau III.7 : Lames cristallines étudiées avec leur orientation cristalline et les paramètres de croissance des cristaux dans lesquels elles ont été découpées*

En ce qui concerne les lames Y, deux lames ont été prélevées dans des cristaux obtenus à très haute pression (SiGe14Y à 2660bar et SiGe15Y à 2000bar) et deux dans des cristaux obtenus à haute pression (SiGe11Y à 1300bar et SiGe13Y à 1230bar). Deux de ces lames ont été obtenues à basses températures (SiGe11Y à 358°C et SiGe14Y à 292°C) et deux

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

à hautes températures (SiGe13Y à 435°C et SiGe15Y à 470°C). Une cartographie infrarouge de la zone épitaxiée du germe vers le bord du cristal a été réalisée (Figure III.16), seule la zone de 3000cm<sup>-1</sup> à 4000cm<sup>-1</sup> de chaque spectre est intéressante pour quantifier la teneur en groupements hydroxyles présents dans ces matériaux.

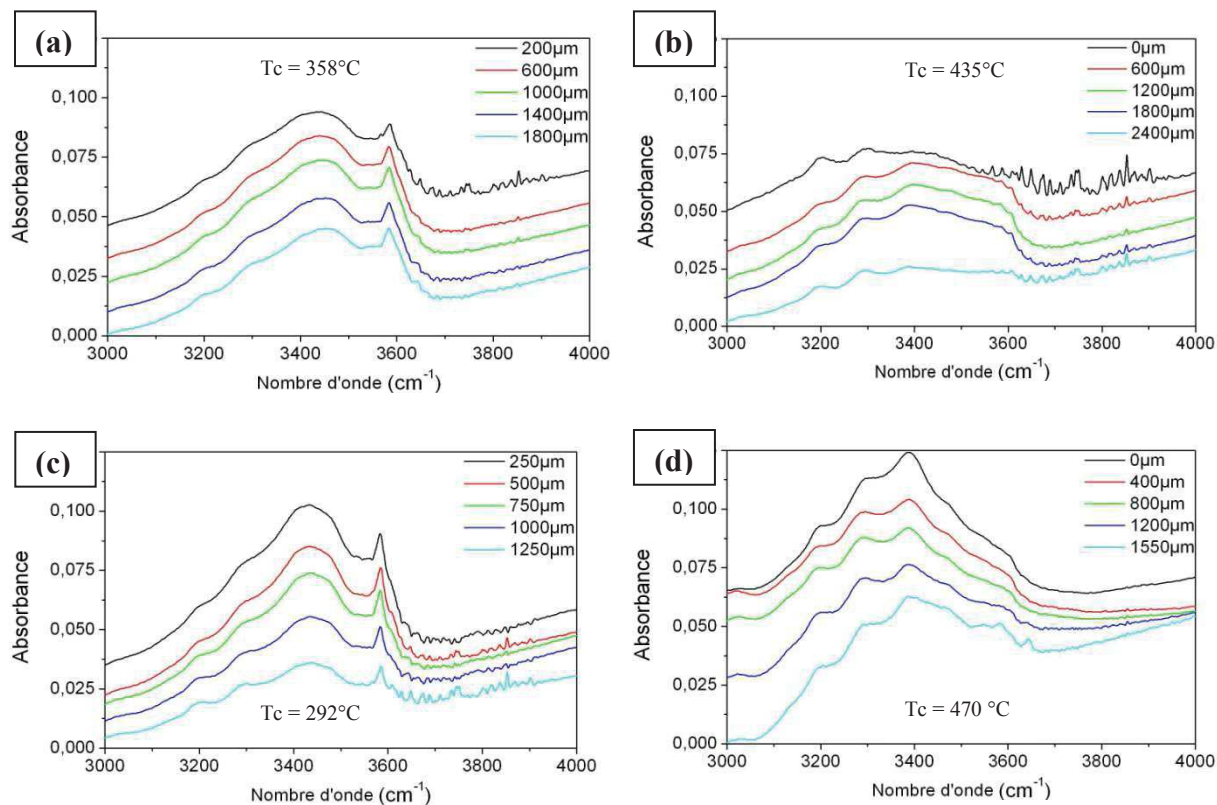
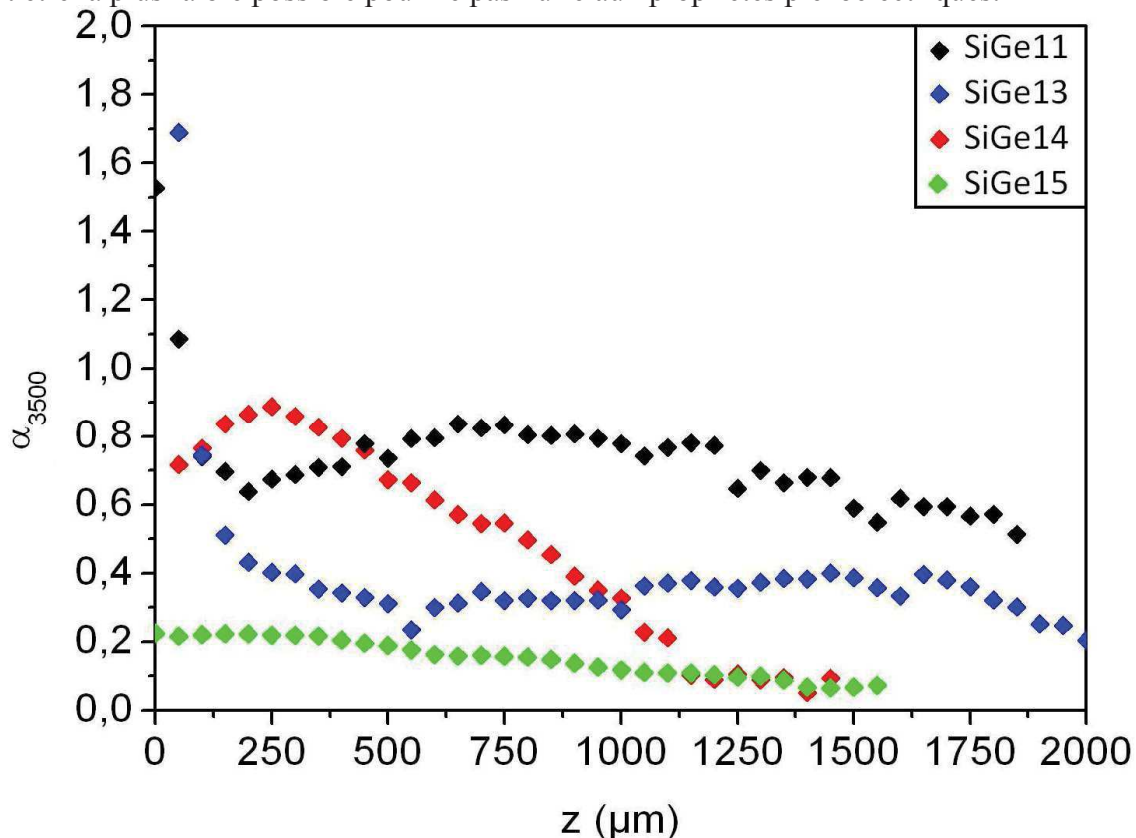


Figure III.16 : Spectres infrarouge des lames SiGe11Y (a) SiGe13Y (b) SiGe14Y (c) et SiGe15Y (d) ces spectres ont été effectués dans la zone épitaxiée du germe (0μm) vers le bord du cristal

Sur ces spectres la bande étroite se situant vers 3580cm<sup>-1</sup> correspondant au mode de vibration des –OH libres. Le mode correspondant aux –OH liés est un large mode de vibration s'étendant de 3200cm<sup>-1</sup> à 3400cm<sup>-1</sup>. On peut remarquer que les modes correspondants aux groupements –OH libres sont absents dans les cristaux obtenus à haute température. De plus la bande correspondant aux –OH liés diminue le long de la direction de croissance Z. Ces résultats montrent donc que l'augmentation de la température, en plus de favoriser l'incorporation du germanium dans le réseau cristallin diminue également les groupements hydroxyles libres au sein du matériau. Ces résultats montrent également que durant la croissance cristalline l'incorporation d'hydroxyles baisse, signe d'une meilleure qualité. On peut ensuite à partir de ces spectres calculer le coefficient  $\alpha_{3500}$  qui est l'indicateur de la qualité des cristaux de quartz établi par la norme IEC standard 2004<sup>150</sup> (Figure III.17). Ce

facteur est proportionnel à la teneur en groupements –OH présents au sein du matériau qui doit être la plus faible possible pour ne pas nuire aux propriétés piézoélectriques.



*Figure III.17 : Coefficient  $\alpha_{3500}$  en fonction de la direction de croissance cristalline  $Z$  pour les lames SiGe11Y SiGe13Y SiGe14Y et SiGe15Y*

La première observation est le fait que le coefficient  $\alpha_{3500}$  diminue durant chaque croissance cristalline. Ces valeurs sont encore élevées par rapport au quartz industriel de haute qualité<sup>171</sup> possédant souvent un facteur  $\alpha_{3500}$  autour de  $0.02\text{cm}^{-1}$ . La combinaison haute pression et haute température semble ici encore la meilleure. La zone de reprise de croissance est une zone qui n'est pas été exploitée dans les cristaux car elle comporte souvent de nombreux défauts tels que des inclusions de fluide piégé et de nombreux défauts structuraux. Dans notre cas l'hétéroépitaxie induisant un désaccord de maille est une source supplémentaire de défauts tels que des inclusions de solvant, détectées par la présence de bandes « -OH » dans les spectres infrarouge visibles, expliquant ainsi les valeurs très élevées du facteur  $\alpha_{3500}$  dans la zone proche du germe. Il est intéressant de noter qu'ici la lame ayant la meilleure qualité est celle qui a poussé la plus rapidement ( $351\mu\text{m}$  par jour par face) ce qui montre qu'il est possible de pousser rapidement tout en conservant une bonne qualité. Le paramètre pression semble avoir un effet différent du paramètre température sur l'évolution de la qualité du cristal, en effet la lame SiGe14Y possède un facteur  $\alpha_{3500}$  très élevé en début

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

de croissance cependant la diminution est nette après quelques centaines de micromètres. En ce qui concerne la lame SiGe15, ce facteur est en constante baisse tout au long de la croissance cristalline. En outre pour les lames Z, le coefficient  $\alpha_{3500}$  varie peu selon  $X$  et selon  $Y$ , signe d'une croissance cristalline relativement uniforme selon l'axe  $Z$  (Figure III.18).

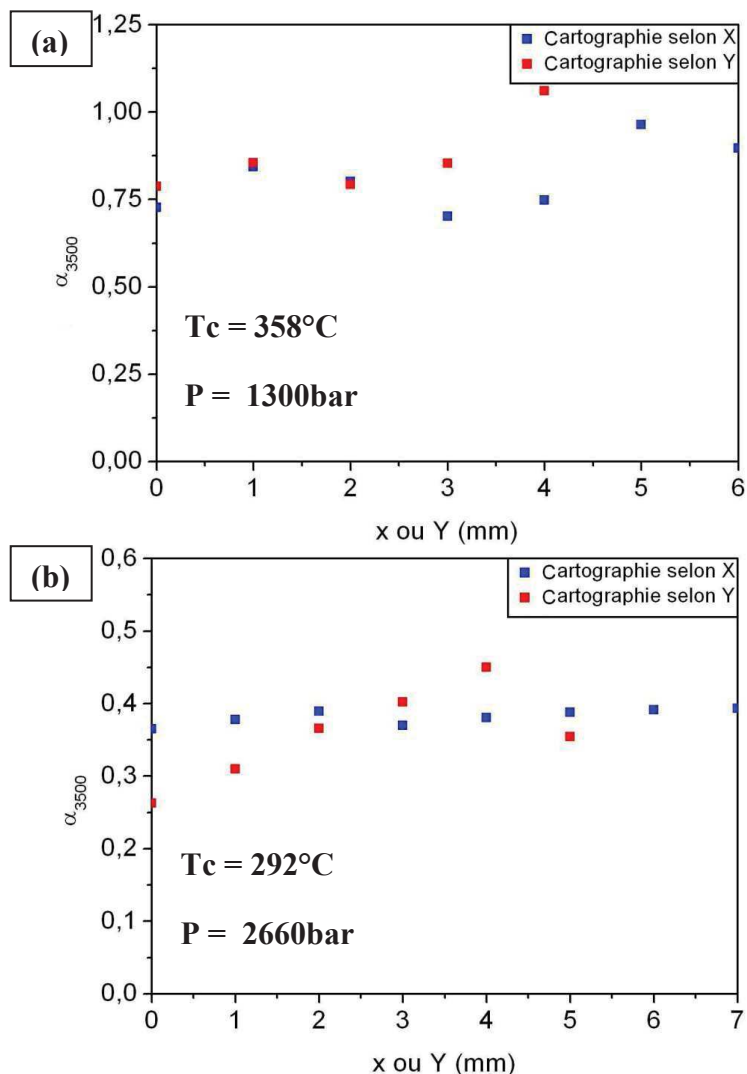


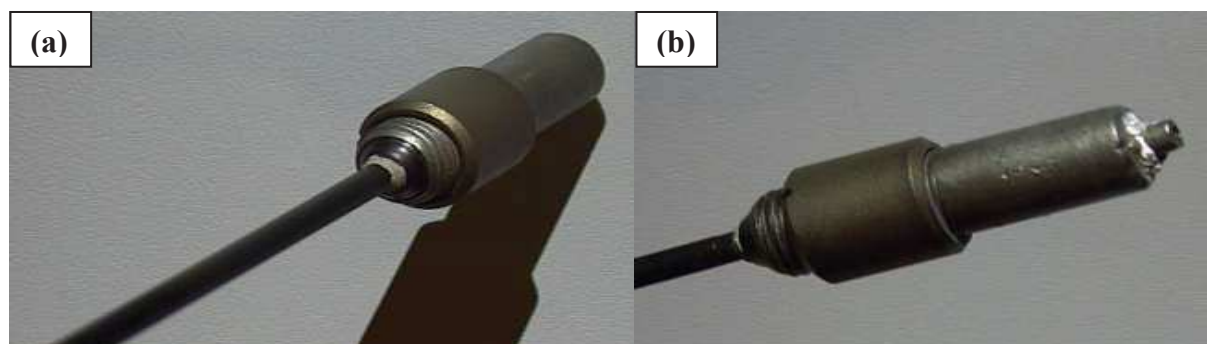
Figure III.18 : Evolution du coefficient  $\alpha_{3500}$  le long des axes  $X$  et  $Y$  sur les lames SiGe11Z (a) et SiGe14Z (b)

Ainsi ces mesures infrarouges sont un bon indicateur de qualité en vue de l'optimisation du procédé de croissance de ce matériau. Seules les impuretés chimiques de type  $-\text{OH}$  sont ici prises en compte. Les défauts structuraux tels que des dislocations sont également à éviter ; celles-ci sont quantifiées par topographie de Lang, technique qui n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail. L'emploi d'un germe de très bonne qualité réduit le nombre de dislocations. Désormais les cristaux ayant été caractérisés d'un point de vue physico-chimique, il ne reste plus qu'à en mesurer les propriétés physiques.

#### III.1.4. Discussion sur la technique hydrothermale

D'après les différents résultats de croissance cristalline et de caractérisations physico-chimiques, la meilleure combinaison de paramètres thermodynamiques est l'emploi d'une haute température ( $T > 450^\circ\text{C}$ ) et d'une haute pression ( $P > 1500\text{bar}$ ). La mise en œuvre de la technique hydrothermale sous hautes pressions ( $P > 1500\text{bar}$ ) et hautes températures ( $T > 450^\circ\text{C}$ ) entraîne des problèmes techniques importants.

Plus les conditions opératoires se rapprochent des conditions limites d'utilisation des autoclaves, (1500bar pour l'autoclave AE300 et 3000bar pour l'autoclave TOP100) plus les contraintes mécaniques augmentent réduisant ainsi leur durée de vie. Les matériaux composant l'autoclave n'étant pas tous en inconel, certains se dégradent plus vite, comme les doigts de gant, dont le cône assurant l'étanchéité est souvent le premier à céder sous l'effet de la pression (Figure III.19)



*Figure III.19 : Dépôts salins sur le cône d'étanchéité du doigt de gant (a) et proche du point d'entrée du thermocouple dans le doigt de gant*

Les synthèses à haute pression nécessitant une très bonne étanchéité de l'autoclave, au cours de la montée en pression il est nécessaire d'apporter un soin particulier à la mise en œuvre du joint Bridgman et au nettoyage de l'autoclave après chaque croissance. En effet au refroidissement, la solution sursaturée peut engendrer une cristallisation dans l'autoclave. Un nettoyage en pression avec de la soude concentrée est alors effectué pour éliminer ces dépôts cristallins. Après le nettoyage en soude concentrée il est nécessaire de réaliser plusieurs rinçages à l'eau pure.

Comme nous le verrons au cours du chapitre IV le matériau composant l'autoclave joue un rôle déterminant. En effet un matériau riche en fer est plus sensible à la corrosion. Dans ce cas, une passivation du corps de l'autoclave est réalisée grâce à un cycle mettant en œuvre un milieu basique (NaOH) en présence de silice pour former sur les parois de



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

l'autoclave un silicate de fer et de sodium appelé acmite de formule  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . Cette couche de passivation protège le matériau de l'autoclave contre la corrosion. Pour l'autoclave TOP100 (inconel 718 contenant 20% de fer), les éléments chimiques du procédé (comme le  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ) ont réagi avec le fer induisant une oxydation et une corrosion localisée du matériau de l'autoclave. Des fissures se sont alors formées puis propagées dans le matériau sous contrainte jusqu'à la perforation du corps de l'autoclave (Figure III.20). Cette fuite explique pourquoi aucune croissance n'a été réalisée à une pression supérieure à 1500bar lors du chapitre V.



Figure III.20 : Dépôts salins sur l'autoclave avant nettoyage (a) et après nettoyage (b)

Le paramètre température est également très important pour l'emploi de la technologie autoclave. Il est nécessaire d'harmoniser la température dans la zone de croissance pour éviter la formation de cristaux de forme biseautée. L'apparition de points froids en partie haute de l'autoclave, si celui-ci est mal isolé entraîne des dépôts cristallins autour de cette zone ce qui bloque facilement le mécanisme d'ouverture de l'autoclave. La haute température dilatant les matériaux composant l'autoclave, il faut faire attention durant la montée et la descente en température à ne pas soumettre ceux-ci à des variations trop brusques induisant des variations de contraintes mécaniques trop rapides. Les joints se dilatent également, ceux-ci ont tendance à se coller sous l'effet de la haute température entraînant des problèmes pour l'ouverture de l'autoclave.

De manière générale l'autoclave doit être bien entretenu, les pas de vis doivent être graissés pour éviter le blocage dû à la dilatation des matériaux. Les portées de joint doivent être régulièrement recouvertes d'or par dépôt électrolytique pour assurer une meilleure étanchéité de l'autoclave.

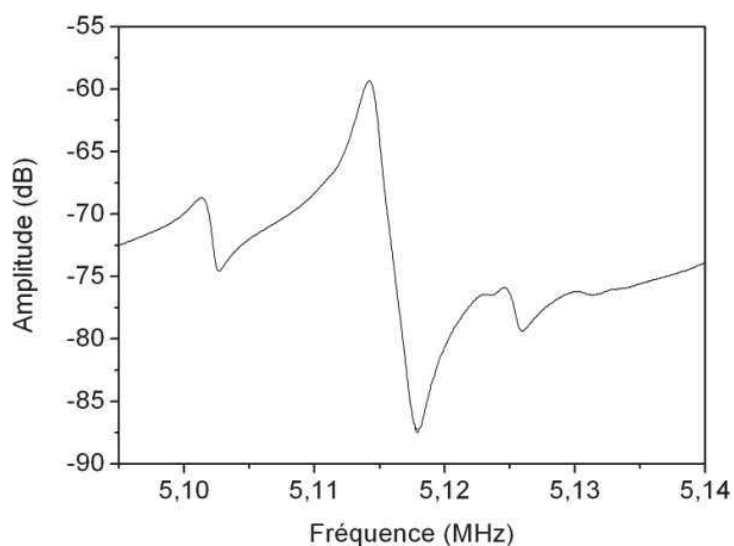
### **III.2. Mesure des propriétés physiques**

#### **III.2.1. Mesures des propriétés piézoélectriques**

##### **III.2.1.a. Mesures sur lame Y nue (électrodes non adhérentes)**

L'augmentation de la distorsion au sein du réseau cristallin est responsable de l'amélioration des propriétés piézoélectriques du matériau. Pour les solutions solides  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  de type quartz- $\alpha$ , la théorie prévoit bien une augmentation des propriétés piézoélectriques par rapport à  $\text{SiO}_2$  cependant aucune mesure n'a été réalisée pour l'instant. Ainsi sur les lames Y obtenues dans différents cristaux, des mesures piézoélectriques par la technique air-gap ont été effectuées. Toutes les lames possèdent bien le signal caractéristique d'un résonateur piézoélectrique, à savoir une fréquence de résonance suivie d'une fréquence d'antirésonance ; cependant les lames fissurées ou comportant un fort gradient en composition ne présentaient pas un signal de qualité suffisante pour être interprété. En effet les fréquences de résonance et antirésonance sont très sensibles à la géométrie de l'échantillon et à sa composition, le signal peut être multiple dans ce cas. La seule lame de bonne qualité ayant donné un signal correct est la lame SiGe11Y, lame Y taillée dans le cristal provenant de la croissance SiGe11. Il a fallu s'adapter aux petites lames présentes pour les mesures, en effet les autoclaves AE300 et TOP100 du laboratoire ne permettent pas de faire croître de gros cristaux. Les paramètres piézoélectriques obtenus lors de la mesure correspondent au signal le plus intense dans le cas où plusieurs signaux proches coexistent. Ainsi une mesure piézoélectrique de bonne qualité a été obtenue sur la lame SiGe11Y (Figure III.21). A partir de cette mesure sur laquelle on peut lire la fréquence de résonance et d'antirésonance, l'atténuation ainsi que la largeur de bande à 3dB en dessous du maximum d'amplitude, on peut calculer les autres paramètres caractéristiques ( $Q$ ,  $A_0$ ,  $R$ ,  $k_{66}$  et  $Q^*f_r$ ) pour cette lame. Les données obtenues sont regroupées à la suite (Tableau III.8).





*Figure III.21 : Signal piézoélectrique obtenu sur la lame SiGe11Y*

$f_r$ (MHz)	5.114215(1)
$f_a$ (MHz)	5.117906(1)
Atténuation à $f_r$ (dB)	-59.33(1)
Largeur de bande (KHz)	1.6(2)
Q mesuré	$3.1(1) \cdot 10^3$
court circuit (dB)	-56.30(1)
A0 (dB)	3.03(1)
R ( $\Omega$ )	41.7(7)
Q calculé	$1.1(5) \cdot 10^4$
$k_{66}$ (%)	4.218(1)
$Q \cdot f_r$	$5.4(1) \cdot 10^{10}$

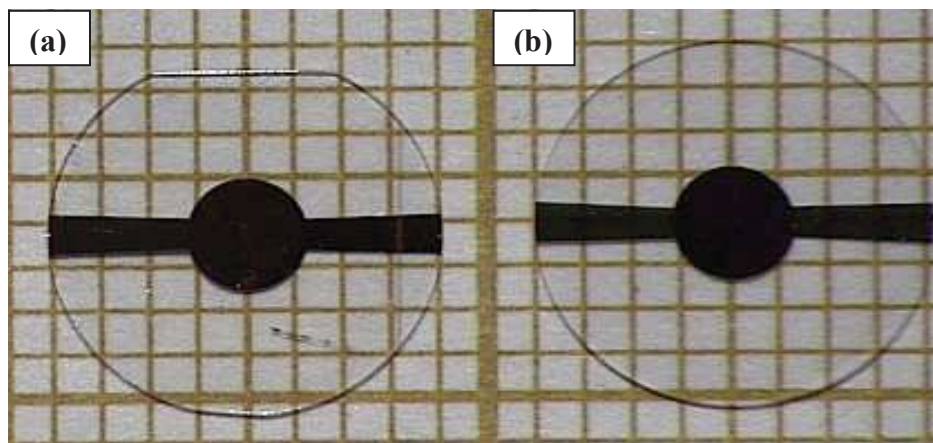
*Tableau III.8 : Caractérisation piézoélectrique de la lame SiGe11Y*

D'après la littérature le coefficient de couplage électromécanique  $k_{66}$  d'une coupe Y de quartz- $\alpha$  SiO<sub>2</sub> pur est de 13.55%<sup>49</sup> et les facteurs de qualité Q sont de l'ordre de plusieurs centaines de milliers. Les valeurs obtenues ici sont clairement inférieures ceci étant dû à la technique de mesure utilisée. En effet pour le quartz pur il s'agit de mesures de résonateurs à électrodes adhérentes utilisant une géométrie de lame adaptée pour optimiser le piégeage d'énergie sous l'électrode. Dans notre cas, la technique de mesure consiste à mesurer une lame nue sans électrode adhérente (technique air-gap) et sans optimisation de la géométrie de

la lame. Il est donc normal que nous ne mesurions pas la valeur optimale intrinsèque au matériau.

#### III.2.1.b. Mesures sur lames AT métallisées (électrodes adhérentes)

Les mesures qui suivent ont été réalisées sur des lames provenant d'un grand cristal d'une teneur en germanium de 3.75% obtenu à l'ICMCB et métallisées à l'institut FEMTO. Une lame a été découpée dans ce cristal contenant du germanium et une autre dans un cristal de quartz  $\text{SiO}_2$  pour référence. Celles-ci ont été taillées dans une orientation cristalline dite athermique (coupes AT) du quartz (tournée à  $35.15^\circ$  à partir de la coupe Y). L'orientation de la coupe AT du matériau enrichi au germanium n'a pas encore été calculée, elle a donc été taillée selon le même angle. Dans ces lames de  $100\mu\text{m}$  d'épaisseur des disques ont été taillés, géométrie couramment employée dans la fabrication de résonateurs piézoélectriques. Des électrodes d'or d'un diamètre de 2.5mm ont été déposées par évaporation sur ces lames (Figure III.22).



*Figure III.22 : Photographie des résonateurs  $\text{Si}_{0.9625}\text{Ge}_{0.0375}\text{O}_2$  (a), et  $\text{SiO}_2$  (b)*

Les mesures ont été réalisées à température ambiante après des traitements thermiques (recuits) à différentes températures. Chaque cycle thermique est composé d'une montée en température de  $100^\circ\text{C/h}$ , d'un plateau de 2h puis d'un refroidissement naturel dans le four, sans chauffe. Les signaux piézoélectriques ont ainsi pu être observés jusqu'à un palier de température de  $545^\circ\text{C}$  pour le résonateur de quartz  $\text{SiO}_2$  pur et jusqu'à un palier de  $635^\circ\text{C}$  pour celui contenant du germanium après quoi plus aucun signal n'est observé pour aucun résonateur (Figure III.23). Les graphiques pour les valeurs de température comprises entre la température ambiante et  $505^\circ\text{C}$  n'ont pas pu être enregistrés suite à un problème technique avec l'analyseur de réseau.

# **CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$**

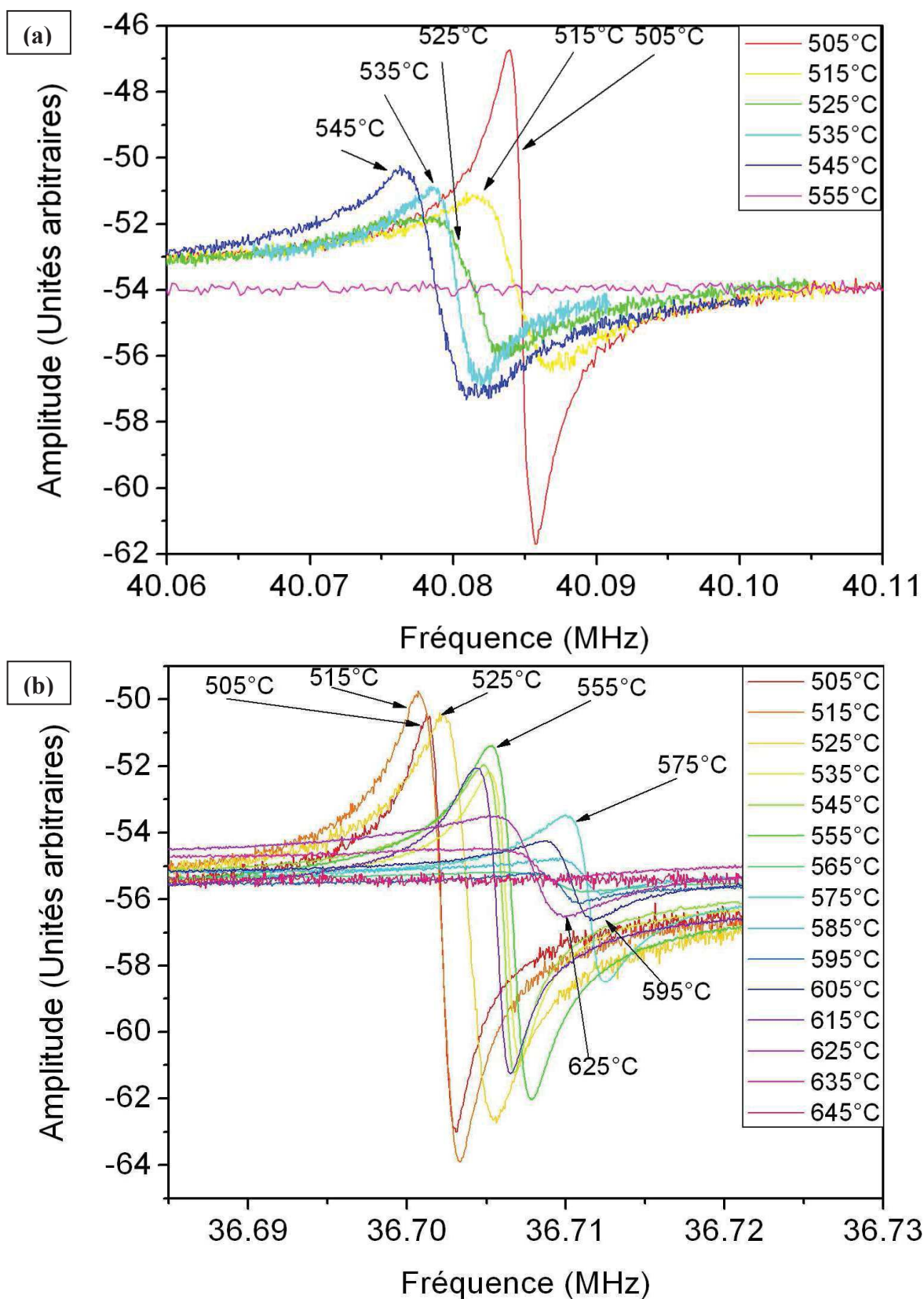


Figure III.23 : Signaux piézoélectriques obtenus de 505°C à 645°C pour le résonateur de référence en quartz  $\text{SiO}_2$  (a) et pour le résonateur enrichi en germanium (b)

### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

A partir de ces signaux, les coefficients piézoélectriques sont ainsi calculés en fonction de la température du plateau de température jusqu'à ce que la largeur de bande à -3dB ne puisse plus être mesurée (Figure III.24).

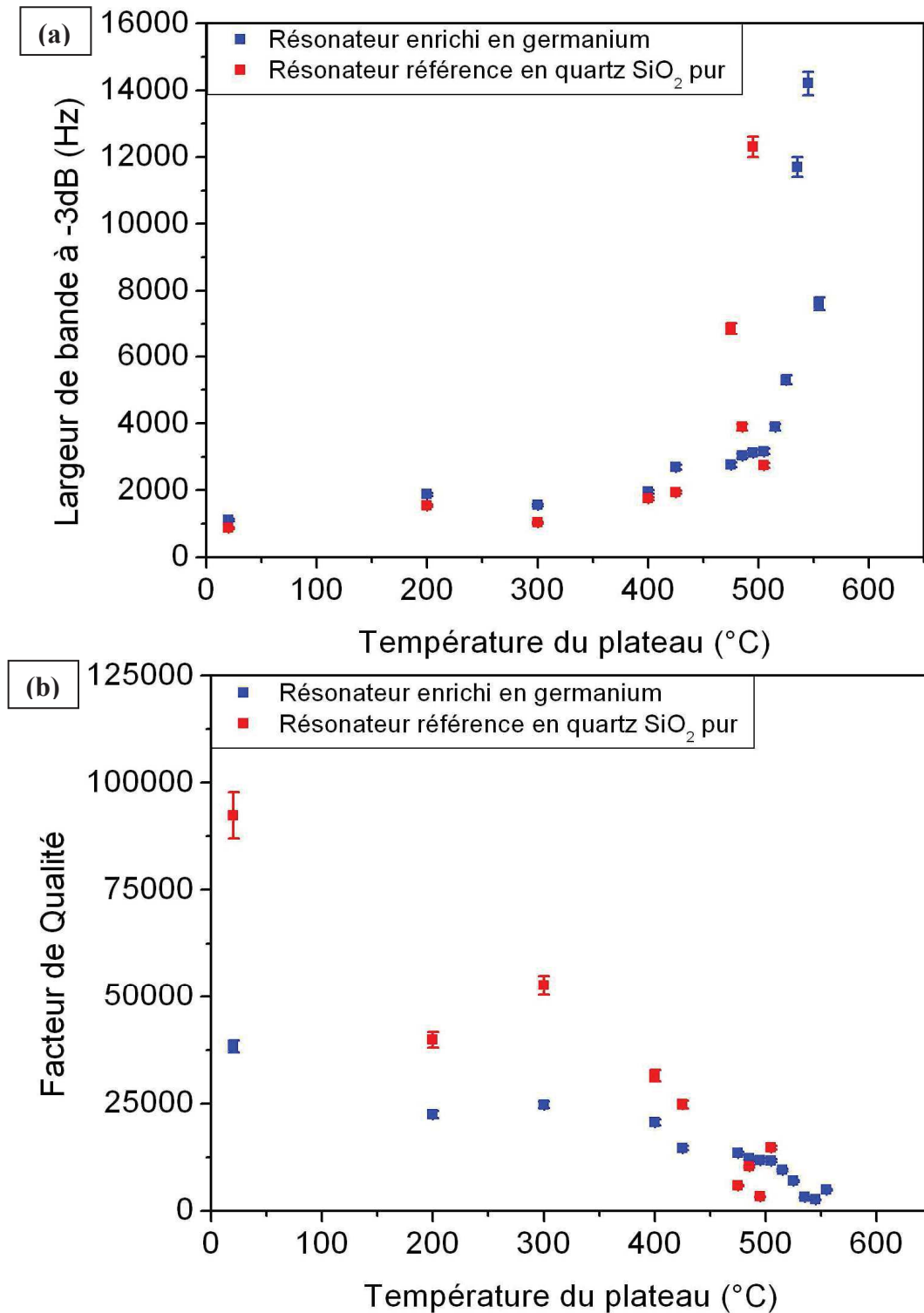


Figure III.24 : Evolution en fonction de la température du plateau la largeur de bande (a) et du facteur de qualité  $Q$  (pour la référence quartz  $\text{SiO}_2$  et pour le résonateur enrichi en germanium)

Le résonateur témoin en quartz  $\text{SiO}_2$  garde une faible largeur de bande à 3dB en dessous de la résonance jusqu'à 475°C. Ensuite à partir de cette température la largeur de bande augmente nettement jusqu'à ne plus être mesurable au-delà de 505°C, le minimum pour calculer ces coefficients suivi d'une perte totale du signal piézoélectrique dès 545°C. Son facteur de qualité baisse linéairement jusqu'à ne plus pouvoir être mesurable. Pour le résonateur enrichi en germanium, le facteur de qualité est moins bon à basse température, signe d'un matériau de qualité moyenne en comparaison avec le quartz  $\text{SiO}_2$  industriel. Ce facteur de qualité baisse également linéairement mais passe en dessus de la valeur du résonateur témoin en quartz  $\text{SiO}_2$  dès 475°C. Pour ce matériau la chute des propriétés s'amorce à 515°C, la réjection passe sous les 3dB au-delà de 555°C et le signal persiste jusqu'à 635°C. On peut donc en conclure que le résonateur enrichi en germanium continue à résonner au moins 40°C au-delà de son équivalent en  $\text{SiO}_2$  pur, signe d'une augmentation de la gamme d'utilisation du matériau en vue des applications piézoélectriques.

### III.2.2. Mesure des propriétés optiques

#### III.2.2.a. Vérification de l'orientation des lames par la méthode de Laue

Avant d'effectuer les mesures des propriétés optiques il est nécessaire de s'assurer de l'orientation cristallographique des échantillons. Les lames sont des lames  $Z$  taillées perpendiculairement à l'axe optique, cette vérification est primordiale si l'on veut faire varier l'angle  $\theta$  autour de l'axe optique. En principe les lames sont taillées parallèlement au germe, cependant l'étape de polissage peut engendrer une légère désorientation. L'orientation des lames SiGe11Z et SiGe14Z utilisée par la suite pour les mesures optiques a donc été vérifiée par la méthode de Laue (Figure III.25).



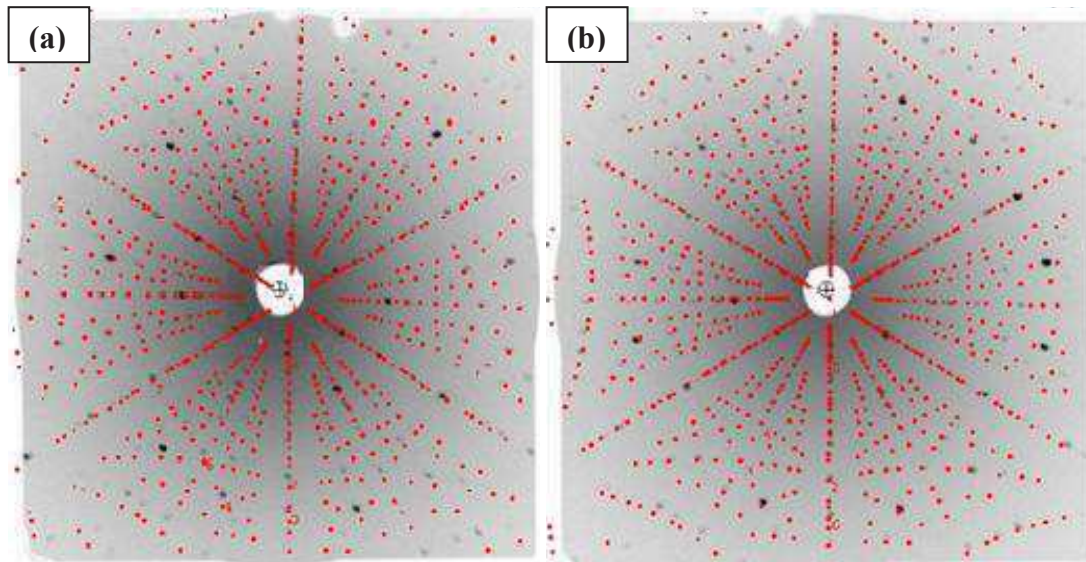


Figure III.25 : Cliché de diffraction de Laue et simulation des taches correspondant à l'orientation (001) effectuée avec le logiciel Orient express sur les lames SiGe11Z (a) et SiGe14Z (b)

Le bon accord des taches obtenues avec la simulation montre bien que les lames sont orientées dans la direction [001] à moins de  $2^\circ$  de la direction (001) d'après la matrice de réorientation par rapport à cet axe du repère du cristal vers celui du diffractomètre (Tableau III.9), les angles et axes de réorientation sont les suivants (Figure III.26) :

Angles de réorientation	$\Phi X (^\circ)$	$\Phi Y (^\circ)$	$\Phi Z (^\circ)$
SiGe11Z	1.28	0.84	1.21
SiGe14Z	1.6	0.78	1.39

Tableau III.9 : Angles de réorientation des lames SiGe11Z et SiGe14Z par rapport à la direction [001]

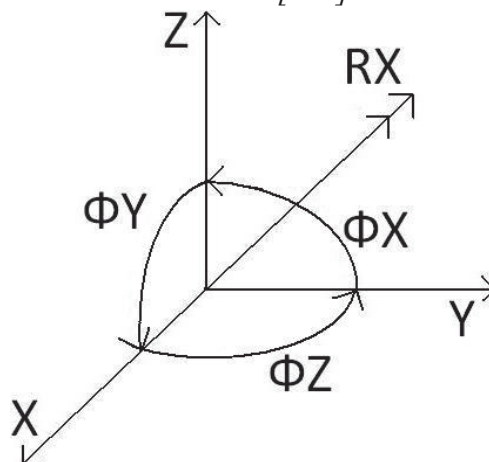


Figure III.26 : Angles de réorientation entre le repère du cristal et celui du diffractomètre

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

Ces résultats sont satisfaisants pour les mesures d'optique non-linéaire, un très léger décalage de quelques degrés peut être compensé au niveau de l'ajustement des franges de Maker par un offset angulaire.

### III.2.2.b. Mesure du $\chi^{(2)}_{11}$ par la méthode des franges de Maker

Les deux lames SiGe11Z et SiGe14Z ainsi que la référence quartz ont été utilisées lors de l'expérience des franges de Maker. La référence de quartz est de provenance industrielle et possède une bonne qualité cristalline (Tableau III.10) ce qui est primordial pour servir d'étalon pour les mesures d'optique non linéaire.

Critère de qualité	Méthode de mesure	Quartz HQ
Absorption infrarouge $\alpha_{3500}$	Spectrophotomètre FTIR	$\leq 0.02$
Inclusions	Examen visuel sous lampe très lumineuse	3 à 9 (10 à 30 $\mu\text{m}$ ) 2 à 5 (30 à 70 $\mu\text{m}$ ) 1 à 4 (70 à 100 $\mu\text{m}$ ) 1 à 3 ( $> 100 \mu\text{m}$ )
Dislocations	Topographie de Lang	30 à 100 par $\text{cm}^2$
Impuretés	ICP-AES	Al $< 10\text{ppm}$ Na, Li, K $< 5\text{ppm}$

*Tableau III.10 : Caractéristiques du quartz haute qualité (HQ) provenant de la société  
Gemma<sup>171</sup>*

Ces trois lames ont des épaisseurs similaires, ce qui permet d'avoir des systèmes de franges similaires. Les mesures obtenues ont été ajustées avec l'application Chi2 V1.0 du logiciel Labview (Figure III.27).



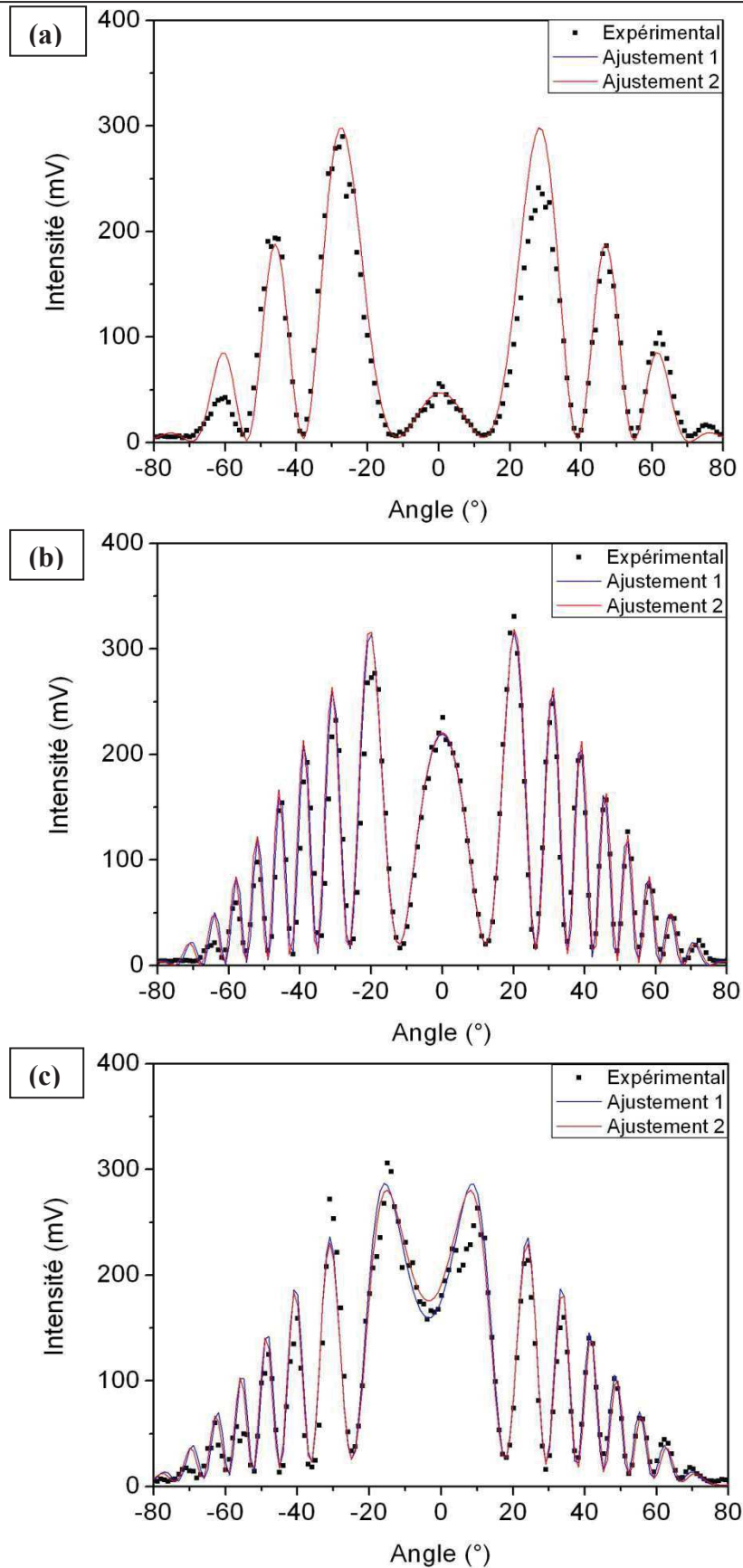


Figure III.27 : Franges de maker obtenues expérimentalement et par ajustement grâce à l'application Chi2 V1.0 d'une référence quartz  $\text{SiO}_2$  (a), de la lame  $\text{SiGe}_{11}\text{Z}$  (b) et de la lame  $\text{SiGe}_{14}\text{Z}$  (c)

Pour un même échantillon deux systèmes de franges proches s'ajustent. Trois variables peuvent influencer le système de franges, l'épaisseur de l'échantillon (mesurée précisément avec un comparateur d'épaisseur) et les indices optiques ordinaires à 1064nm et 532nm. Ces deux derniers étant inconnus pour ces échantillons (d'autres techniques expérimentales n'ont pas fourni une précision suffisante), l'ajustement en a été décidé ainsi. Le premier ajustement fixe l'épaisseur du matériau et l'indice de réfraction à 532nm, la variable restant à ajuster étant l'indice de réfraction à 1064nm. Le second ajustement fixe l'épaisseur du matériau et l'indice de réfraction à 1064nm, la variable restant à ajuster étant l'indice de réfraction à 532nm. Dans les matériaux de la famille du quartz, plus la polarisabilité du matériau augmente plus la différence d'indice de réfraction entre 532nm et 1064nm augmente<sup>43</sup>, cependant la valeur absolue de l'indice à 1064nm n'augmente que très peu, l'indice qui varie le plus étant celui à 532nm. Ainsi pour les matériaux enrichis en germanium, le premier ajustement suppose que l'indice de réfraction du matériau est le même que celui du quartz à cette longueur d'onde, ce qui nous donne le premier jeu de valeurs. Le second jeu de valeurs pour le calcul du coefficient  $\chi^{(2)}_{11}$  est obtenu en faisant varier l'indice à 1064nm et en fixant celui à 532nm. Cet indice à 532nm est calculé dans le binaire SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> par rapport aux valeurs des indices de SiO<sub>2</sub> et GeO<sub>2</sub> à cette longueur d'onde (1.547 pour SiO<sub>2</sub> et 1.720 pour GeO<sub>2</sub>)<sup>172</sup>, la variation d'indices optiques étant linéaire dans une solution solide. Les indices de réfractions de GeO<sub>2</sub> ne sont pas connus au-delà de 650nm ce qui explique pourquoi lors du premier ajustement la valeur a été calée sur celle du quartz SiO<sub>2</sub> uniquement.

On peut donc remarquer que les lames SiGe11Z et SiGe14Z comportent beaucoup plus de franges que la référence SiO<sub>2</sub>, ce qui est un signe d'un comportement optique différent pour un matériau d'une épaisseur semblable. Les ajustements 1 et 2 de la référence quartz SiO<sub>2</sub> sont quasiment confondus du fait des paramètres d'ajustement très proches. Ceux-ci servent ensuite à calculer avec précision le paramètre  $\chi^{(2)}_{11}$  de ces lames (Tableau III.11). Les coefficients  $d_{11}$  et  $\chi^{(2)}_{11}$  sont calculés à chaque fois par rapport au premier et au second ajustement de la référence SiO<sub>2</sub> quartz.

### CHAPITRE III- CROISSANCE HYDROTHERMALE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ QUARTZ- $\alpha$

Lame	Référence quartz $\text{SiO}_2$		SiGe11Z		SiGe14Z	
			$\text{Si}_{0.972}\text{Ge}_{0.028}\text{O}_2$		$\text{Si}_{0.977}\text{Ge}_{0.023}\text{O}_2$	
Ajustement	1	2	1	2	1	2
Amplitude (mV)	640	640	600	600	480	460
Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	504	504	506	506	472	472
Offset ( $^\circ$ )	0.5	0.5	0	0	-3.5	-3.5
$n_o(2\omega)$	1.53420	1.53435	1.53420	1.52180	1.53420	1.52252
$n_o(\omega)$	1.54675	1.54690	1.56545	1.55200	1.56378	1.55100
$n_o(\omega) - n_o(2\omega)$	0.01255	0.01255	0.03125	0.03020	0.02958	0.02848
Largeur à mi-hauteur de l'enveloppe ( $^\circ$ )	50	50	50	40	40	40
Amplitude du background (mV)	5	5	21	21	29	29
Période du background ( $^\circ$ )	60	60	45	45	60	60
Lc ( $\mu\text{m}$ )	21.195	21.195	8.512	8.808	8.993	9.340
$d_{11}$ (pm/V)	Fit 1 $\text{SiO}_2$	0.335	0.335	0.819	0.785	0.693
	Fit 2 $\text{SiO}_2$	(Littérature) <sup>60</sup>	(Littérature) <sup>60</sup>	0.813	0.779	0.688
$\chi_{11}^{(2)}$ (pm/V)	Fit 1 $\text{SiO}_2$	0.67	0.67	1.64	1.57	1.39
	Fit 2 $\text{SiO}_2$	(Littérature) <sup>60</sup>	(Littérature) <sup>60</sup>	1.63	1.56	1.38

*Tableau III.11 : Paramètres d'ajustement obtenus et constantes optiques calculées pour la référence quartz (a) et pour les lames SiGe11Z (b) et SiGe14Z (c)*

On peut donc en tirer les résultats suivants en moyennant les valeurs obtenues pour les lames enrichies en germanium, les coefficients du quartz servent de référence pour le calcul (Tableau III.12).

Lame	Quartz $\text{SiO}_2$ (Littérature) <sup>23</sup>	SiGe11Z $\text{Si}_{0.972}\text{Ge}_{0.028}\text{O}_2$	SiGe14Z $\text{Si}_{0.977}\text{Ge}_{0.023}\text{O}_2$
Lc ( $\mu\text{m}$ )	20.4	8.7(1)	9.2(2)
$d_{11}$ (pm/V)	0.335	0.8 (1)	0.6(1)
$\chi_{11}^{(2)}$ (pm/V)	0.67	1.6 (2)	1.3 (2)

*Tableau III.12 : Longueur de cohérence et coefficients  $d_{11}$  et  $\chi_{11}^{(2)}$  de la référence quartz et des lames cristallines enrichies en germanium SiGe11Z et SiGe14Z*

La longueur de cohérence calculée du quartz ( $L_c = 21.95(1)\mu\text{m}$ ) est voisine de celle donnée par la littérature. Les longueurs de cohérences des deux autres matériaux est inférieure, ce qui explique pourquoi il y a plus de franges sur la même gamme angulaire pour

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

un matériau d'épaisseur similaire. Les coefficients  $d_{11}$  et  $\chi^{(2)}_{11}$  sont supérieurs au quartz, signe d'une amélioration des propriétés d'optique non-linéaire par substitution du silicium par le germanium dans le réseau cristallin. On peut donc tracer le paramètre  $\chi^{(2)}_{11}$  en fonction du taux de germanium (Figure III.28) de ces lames, normalement dans le cas d'une solution solide celui-ci devrait varier linéairement. Les valeurs théoriques du  $\chi^{(2)}_{11}$  ont été calculés à la longueur d'onde de l'expérience à 0K par Patrick Hermet. On observe bien une augmentation du coefficient  $\chi^{(2)}_{11}$  en fonction de la teneur en germanium dans le binaire  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  et les valeurs sont comprises entre les deux droites calculées obtenues par LDA et GGA. Davantage de points expérimentaux seraient nécessaires pour confirmer cette tendance malheureusement les cristaux plus riches en germanium n'ont pas permis de découper des lames Z par manque de matière.

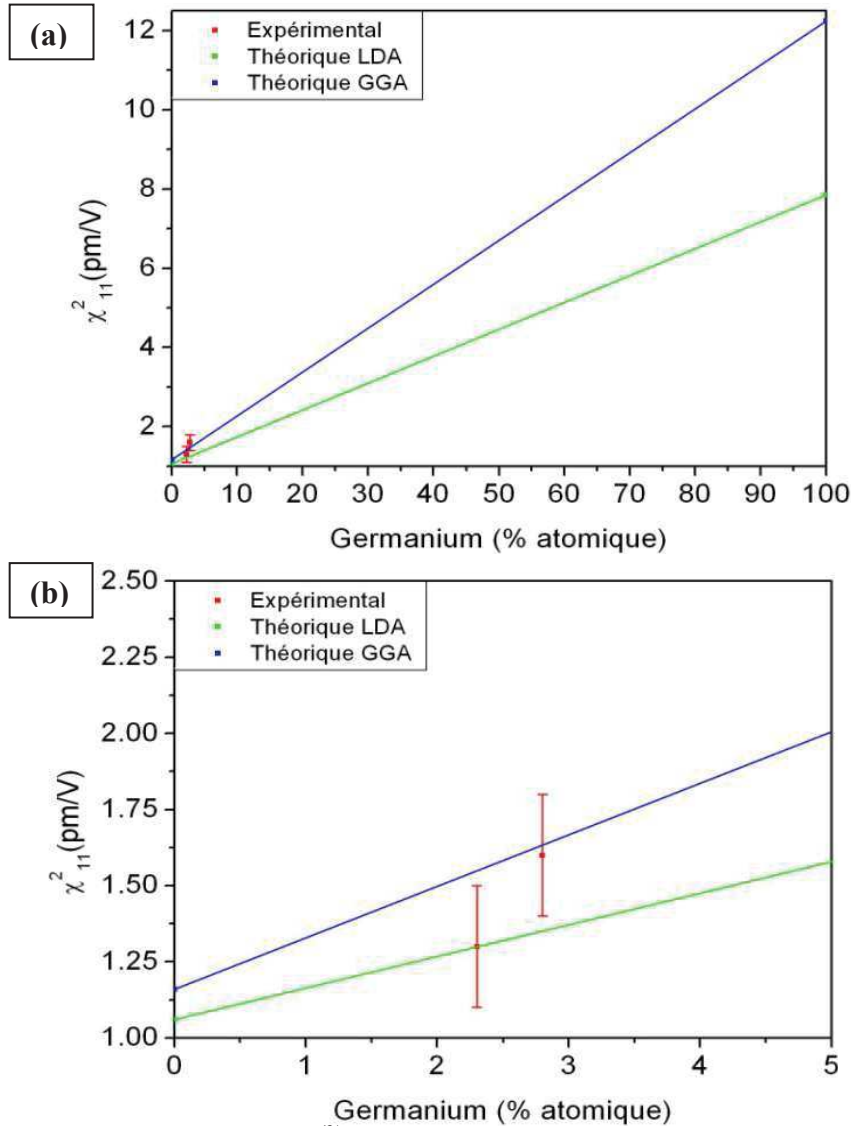


Figure III.28 : Coefficient  $\chi^{(2)}_{11}$  obtenu en fonction du taux de germanium des lames sur tout le binaire, expérimental et théoriques calculés par LDA et GGA (a) et zoom sur les faibles teneurs en germanium (b)

### III.2.2.c. Seuil de dommage optique

Pour qu'un matériau puisse être utilisé dans des dispositifs optiques il faut également qu'il possède un seuil de dommage optique élevé. Des mesures ont été réalisées sur la référence quartz ainsi que sur les lames SiGe11Z et SiGe14Z (Tableau III.13).

Lame	Référence quartz $\text{SiO}_2$	SiGe11Z $\text{Si}_{0.972}\text{Ge}_{0.028}\text{O}_2$	SiGe14Z $\text{Si}_{0.977}\text{Ge}_{0.023}\text{O}_2$
Seuil de dommage optique ( $\text{GW}/\text{cm}^2$ )	1.2(1)	1.3(1)	1.5(2)

*Tableau III.13 : Mesures de seuil de dommage optique sur la référence  $\text{SiO}_2$  quartz et  
sur les lames SiGe11Z et SiGe14Z*

Les lames SiGe11Z et SiGe14Z possèdent bien un seuil de dommage optique comparable au quartz cependant l'écart type sur les mesures de la lame SiGe14Z met en avant l'inhomogénéité du matériau. Ceci peut s'expliquer par la qualité cristalline de ces matériaux moins bonne que la référence quartz. Les dommages dans la référence quartz sont très reproductibles et produisent des fissures régulières à l'intérieur du matériau alors que pour les lames SiGe11Z et SiGe14Z les dommages peuvent être des perforations totales du matériau, signe d'une qualité cristalline encore à améliorer. Ainsi, bien que les lames SiGe11Z et SiGe14Z possèdent des seuils de dommages optiques plus élevés que le quartz, leur dégradation est supérieure et il est probable que par d'autres techniques comme un suivi par spectroscopie Raman du seuil de dommage optique, les valeurs obtenues soient légèrement inférieures au quartz. Quoiqu'il en soit l'ordre de grandeur reste le même ce qui est très intéressant car la plupart des matériaux fréquemment utilisés pour le doublage de fréquence ont des seuils de dommages optique beaucoup plus faibles que le quartz.

### **Conclusions du chapitre III**

Des cristaux centimétriques de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  ont été réalisés par épitaxie sur des germes de quartz  $\text{SiO}_2$ . De nombreuses croissances cristallines ont été effectuées, les précipités cristallins obtenus en partie haute de l'autoclave et les résidus de corps-mères ont été analysés par MEB et EDX ainsi que par diffraction des rayons X sur poudre afin de comprendre l'influence de différents paramètres (T, P, nature et concentration du solvant et corps-mère) sur la croissance cristalline. Les cristaux obtenus ont été analysés par EPMA afin d'en obtenir la teneur en germanium. Une teneur de 7.5% de germanium a été obtenue dans certains cristaux lorsque la température de croissance est élevée. L'étude par spectroscopie infrarouge a montré que les paramètres de croissance optimaux sont une pression et une température de croissance élevées ; ce dernier paramètre permettant d'éliminer totalement les groupements  $-\text{OH}$  liés. La répartition des groupements  $-\text{OH}$  dans les cristaux est homogène sur des coupes perpendiculaires à la direction de croissance et la teneur globale de ces groupements diminue du germe vers le bord du cristal pour chaque croissance.

Des mesures piézoélectriques ont été effectuées dans un premier temps sur des lames Y nues puis sur des lames AT métallisée. L'étude de la réponse piézoélectrique après des plateaux successifs de température a montré que les matériaux enrichis en germanium conservent un signal piézoélectrique mesurable à une température plus élevée que pour le quartz  $\text{SiO}_2$  pur. Pour le matériau enrichi en germanium, l'augmentation de la largeur de bande s'effectue plus lentement à haute température et le facteur de qualité baisse moins vite que pour le quartz. Ces mesures démontrent une dégradation du signal piézoélectrique moins forte dans le cas du quartz enrichi au germanium que dans le quartz sans germanium pour une utilisation à haute température.

Des mesures d'optique non-linéaire ont été réalisées sur des lames monocristallines orientées par la méthode de Laue selon la direction [001]. L'expérience des franges de Maker montre que les cristaux enrichis en germanium possèdent de plus forts coefficients  $\chi^{(2)}_{11}$  que le quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  pur comme prédit par les calculs de DFT. La longueur de cohérence de ces matériaux enrichis en germanium est beaucoup plus faible que dans le quartz  $\text{SiO}_2$  ce qui explique le nombre de franges de Maker plus élevé pour les lames enrichies en germanium pour une épaisseur comparable. Le seuil de dommage optique de ces matériaux est comparable à celui du quartz, ce qui garantit une bonne tenue aux lasers de puissance pour des applications en tant que doubleurs de fréquence en optique non-linéaire.

---

# CHAPITRE IV : RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$ DANS LES BINAIRES $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$ ET LES TERNAIRES $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$ AVEC $A = \text{Mn},$ $\text{V}, \text{Ti}$

---

<b>IV.1. Cristallogenèses dans le système <math>\text{SiO}_2\text{-MnO}_2</math>.....</b>	<b>139</b>
IV.1.1. Préparation du corps-mère.....	139
IV.1.2. Cycles de croissance.....	142
IV.1.3. Problèmes d'oxydation-corrosion.....	144
IV.1.4. Analyse des cristaux.....	146
<b>IV.2. Cristallogenèses dans le système <math>\text{SiO}_2\text{-VO}_2</math>.....</b>	<b>148</b>
IV.2.1. Préparation du corps-mère.....	148
IV.2.2. Cycles de croissance.....	150
IV.2.3. Analyse des cristaux.....	152



<b>IV.3. Cristallogenèses dans le système <math>\text{SiO}_2\text{-TiO}_2</math>.....</b>	<b>155</b>
IV.3.1. Préparation du corps-mère.....	155
IV.3.2. Analyse de la cristobalite contenant du titane.....	162
IV.3.3. Cycles de croissance.....	166
IV.3.4. Analyse des cristaux.....	170
<b>Conclusions du chapitre IV.....</b>	<b>174</b>

## CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$ DANS LES BINAIRES $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$ ET LES TERNAIRES $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$ AVEC $A = \text{Mn, V, Ti}$

---

Cette partie rassemble tous les essais de cristallogénèse et de caractérisation des matériaux obtenus lors de croissances hydrothermales ayant pour but d'enrichir le quartz avec des éléments du bloc d. Tout d'abord les essais avec du manganèse seront présentés en commençant par la croissance hydrothermale, le choix du corps-mère et l'analyse des cycles de croissance. Puis les problèmes de corrosion suite à ces croissances qui ont contraint à l'arrêt de ces essais et enfin la caractérisation des cristaux obtenus.

Ensuite les essais avec le vanadium seront exposés, du choix du corps-mère à l'analyse des cycles de croissance avec ou sans germanium en tant que co-substituant, puis l'analyse des cristaux obtenus lors de ces essais.

Enfin les essais avec le titane seront présentés, la synthèse et la caractérisation de plusieurs types de corps-mères ainsi que l'analyse des cycles de croissance, ici aussi avec ou sans germanium en tant que co-substituant ; puis les analyses des cristaux obtenus lors de ce travail.

### IV.1. Cristallogénèses dans le système $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$

#### IV.1.1. Préparation du corps-mère

Afin d'effectuer des croissances cristallines de quartz enrichis au manganèse il a fallu s'intéresser à la problématique du corps-mère. Pour homogénéiser les dissolutions des deux oxydes il est préférable d'avoir une seule phase cristallisée ou amorphe comme c'est le cas pour les croissances  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ . Aucun diagramme de phase n'étant disponible pour le pseudo-binaire  $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$  un programme thermique a été décidé pour synthétiser un corps-mère contenant 60% atomique en  $\text{MnO}_2$  à partir des températures de fusion connues des deux composés purs (1723°C pour  $\text{SiO}_2$  et 553°C pour  $\text{MnO}_2$ , pour ce dernier il s'agit en réalité d'une décomposition et pas d'une fusion comme expliqué plus loin). Un plateau élevé de température a été appliqué pour dissoudre  $\text{SiO}_2$  puis une descente lente en température jusqu'à 1300°C pour faire cristalliser une phase mixte (Figure IV.1) suivi d'un arrêt du four. Les précurseurs utilisés sont  $\text{SiO}_2$  de type quartz- $\alpha$  de chez Fluka d'une pureté de 99.7% ainsi que  $\text{MnO}_2$  de type pyrolusite ( $P4_2/mnm$ ,  $a = 4.4041\text{\AA}$   $c = 2.8765\text{\AA}$ )<sup>173</sup> de chez Sigma-Aldrich d'une pureté de 99%. Au cours de ce travail, les composés dont la pureté annoncée ici est inférieure ou égale à 99% sont en fait très purs chimiquement. Les impuretés dans ces

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

composés sont souvent d'autres variétés allotropiques du même composé ou bien une phase hydratée, ce qui ne change pas le comportement du composé en milieu hydrothermal ou en température dans le cas de la fusion.

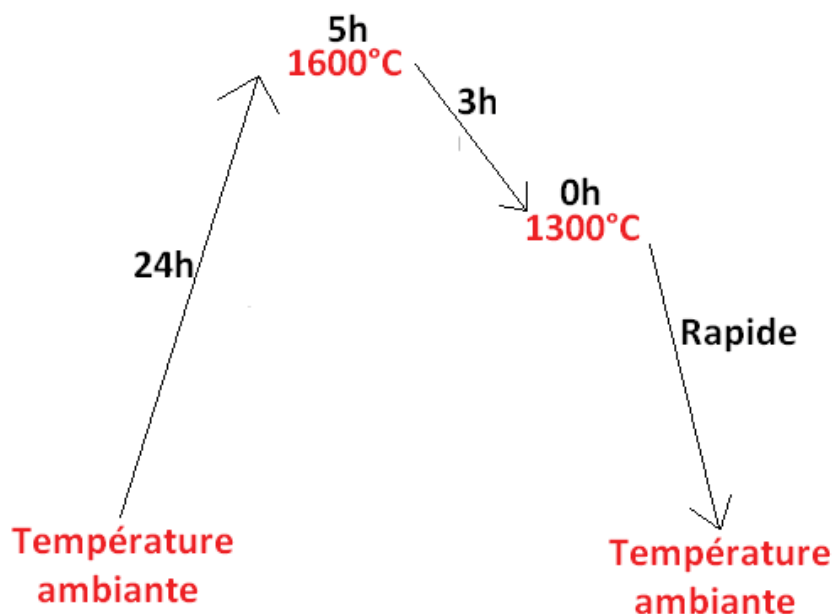


Figure IV.1 : Profil thermique employé pour synthétiser le corps-mère CMM60

Le composé obtenu est un solide noir, de la même couleur que  $\text{MnO}_2$  de type pyrolusite employé comme précurseur (Figure IV.2).



Figure IV.2 : Photographie du corps-mère CMM60

Ce composé a ensuite été étudié par diffraction des rayons X sur poudre (Figure IV.3) afin de connaître la ou les phases qui le composent.

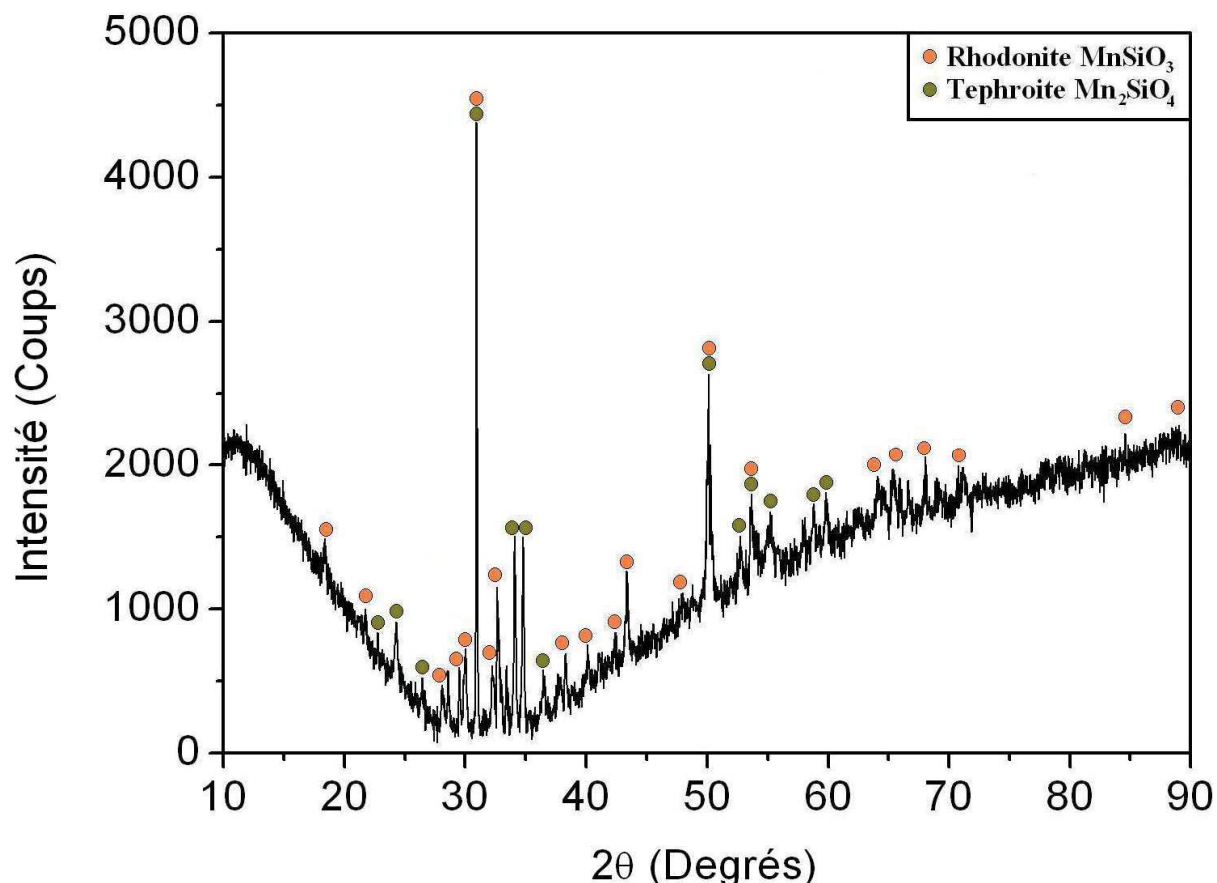


Figure IV.3 : Diffractogramme du corps-mère CMM60

Le diffractogramme de rayons X de ce matériau montre un mélange biphasé de rhodonite  $\text{MnSiO}_3$  ( $P\bar{1}$ ,  $a = 7.699\text{\AA}$ ,  $b = 12.220\text{\AA}$ ,  $c = 6.702\text{\AA}$ ,  $\alpha = 93.97^\circ$ ,  $\beta = 93.07^\circ$ ,  $\gamma = 68.20^\circ$ )<sup>174</sup> et de tephroite  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ( $Pnma$ ,  $a = 6.2585\text{\AA}$ ,  $b = 10.6039\text{\AA}$ ,  $c = 4.9030\text{\AA}$ )<sup>175</sup>, composés dont le manganèse est au degré d'oxydation +II au lieu de +IV. Il y a donc eu une réduction durant la montée en température comme confirmé par la littérature<sup>176</sup>.  $\text{MnO}_2$  se réduit progressivement en donnant  $\text{MnO}$  de  $550^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$  en passant par différents intermédiaires ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ). Il n'est donc pas possible de conserver le degré d'oxydation +IV à haute température même sous atmosphère inerte à cause de la forte fugacité de l'oxygène dans les minéraux contenant du manganèse<sup>177</sup>. Les composés obtenus se situent donc logiquement dans le diagramme de phases  $\text{MnO-SiO}_2$  (Figure IV.4).

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

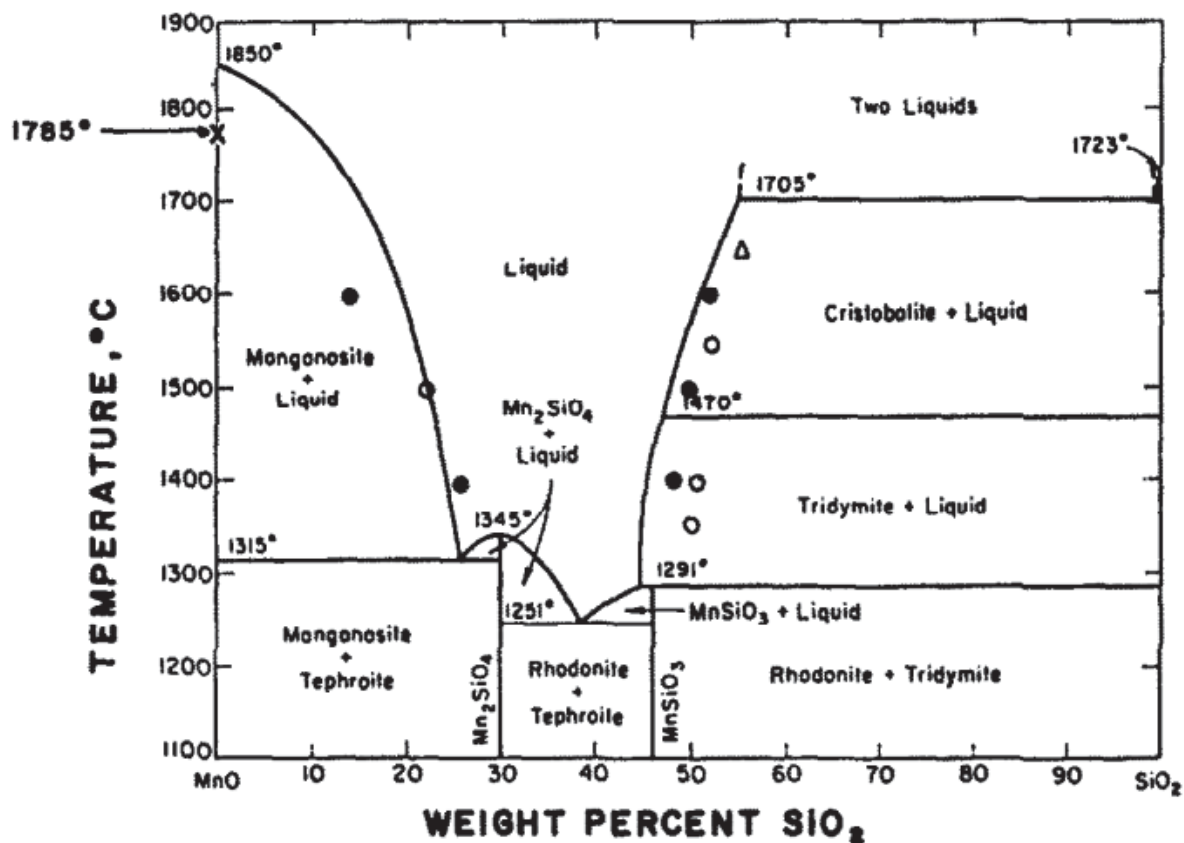


Figure IV.4 : Diagramme de phases pseudo-binaire  $\text{MnO-SiO}_2$ <sup>178</sup>

Le composé biphasé obtenu ne peut pas être employé en tant que corps-mère car le manganèse n'est pas au bon degré d'oxydation (IV), celui-ci libérerait  $\text{Mn}^{2+}$  en solution au lieu de  $\text{Mn}^{4+}$ . Pour les essais de croissance hydrothermale un simple mélange biphasé de poudres  $\text{SiO}_2$  quartz et  $\text{MnO}_2$  pyrolusite a donc été utilisé.

### IV.1.2. Cycles de croissance

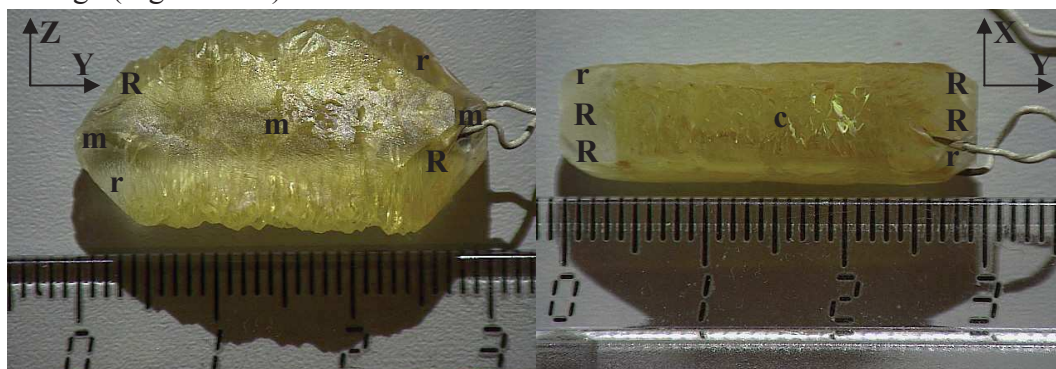
Les croissances cristallines de ce chapitre se sont déroulées selon la même procédure que lors des croissances de  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  (chapitre III).  $\text{MnO}_2$  est réputé comme insoluble en solution aqueuse neutre ou alcaline dans les conditions normales de pression et de température<sup>179</sup> ; cependant aucun essai de dissolution n'a jamais été tenté dans des conditions de haute pression, haute température et avec un pH très basique. Deux croissances ont ainsi été réalisées (Tableau IV.1).

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

Cycle	Solvant	Corps-mère	P (bar)	T <sub>diss</sub> (°C)	T <sub>cr</sub> (°C)	$\Delta T$ (°C)	Durée (j)	Croissance sur Z (mm)	V <sub>cr</sub> sur Z ( $\mu\text{m}/\text{jour}$ )
SiMn1	NaOH 0.05M	$\text{SiO}_2$ quartz (50%) + $\text{MnO}_2$ pyrolusite (50%)	2450	360	341	19	19	0	0
SiMn2	NaOH 0.1M	$\text{SiO}_2$ quartz (50%) + $\text{MnO}_2$ pyrolusite (50%)	2400- 1600 (fuites)	430	398	32	11	14.17	644.1

*Tableau IV.1 : Paramètres de croissance : solvant, corps-mère, pression, température de dissolution, température de croissance, gradient de température, durée, croissance totale selon Z et vitesse de croissance par face selon Z*

La première croissance n'ayant donné aucune épitaxie sur le germe, la température a été augmentée ainsi que la concentration en soude. La seconde croissance a donné un cristal jaune orangé (Figure IV.5).



*Figure IV.5 : Photographies du cristal issu de la croissance SiMn2 selon l'axe X et selon l'axe Z avec la dénomination des faces relatives au quartz (Annexe 2)*

Ce cristal a poussé trop rapidement ( $644.1 \mu\text{m}/\text{j}$  sur chaque face selon la direction Z) et des canaux et des fissures se sont formés dans la zone de croissance (Figure IV.6).



*Figure IV.6 : coupe Z du cristal issu de la croissance SiMn2, la zone rouge est due à de la résine*



Les canaux présentent une section de forme triangulaire ce qui rend compte de la présence de l'axe hélicoïdal d'ordre 3 selon l'axe  $z$  de la structure quartz. Dans la littérature les cristaux de quartz jaune sont les citrines<sup>80</sup> contenant du  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites S1, S2, S3 ou I6. La présence de fer dans le cristal peut être détectée par EPMA tout comme le manganèse s'il est entré dans la structure cristalline du quartz.

## IV.1.3. Problèmes d'oxydation-corrosion

Durant les croissances SiMn1 et SiMn2 des plaquettes se sont formées au fond de l'autoclave identifiées comme des silicates de fer, chrome et nickel par analyse MEB et EDX. Ces trois métaux étant des composants de l'alliage inconel 718 du corps de l'autoclave, on en déduit que l'autoclave a subi un phénomène de corrosion sous conditions hydrothermales. Les résidus de corps-mère de la croissance SiMn2 ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure IV.7).

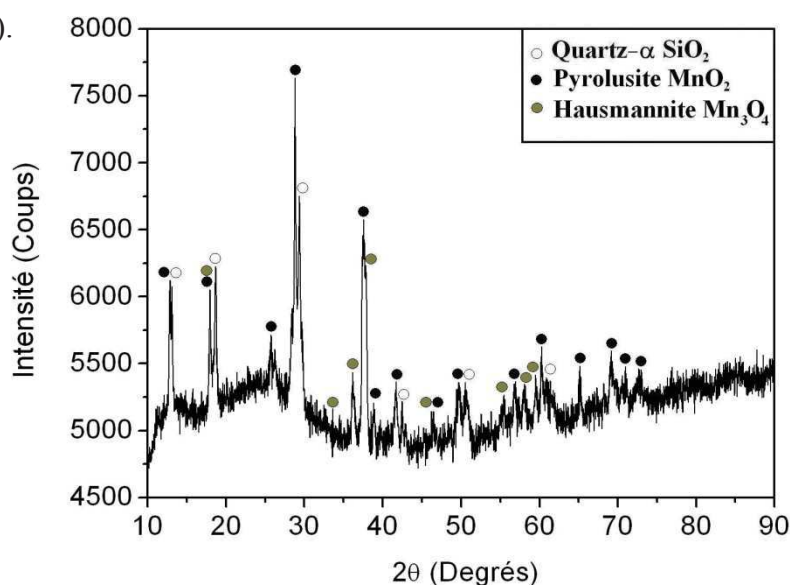


Figure IV.7: Diffractogramme du corps-mère restant après la croissance SiMn2

On retrouve bien le quartz et la pyrolusite ayant servi tous deux de corps-mère durant cette croissance. Cependant on remarque la formation d'une phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hausmannite ( $I4_1/amd$   $a = 5.765\text{\AA}$ ,  $c = 9.442\text{\AA}$ )<sup>180</sup> suggérant une réduction de  $\text{MnO}_2$  et une oxydation du fer  $\text{Fe}^0$  du corps de l'autoclave présent de 18% à 25% dans l'inconel 718<sup>121</sup>. Oxydés en fer (III) par une réaction d'oxydo-réduction, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en solution ont été incorporés dans le réseau cristallin du quartz en croissance. Les diagrammes potentiel-pH du manganèse et du fer montrent les zones de prédominance des espèces  $\text{Mn}^{4+}$  (pyrolusite) et  $\text{Fe}^0$  (fer métallique) (Figure IV.8).



**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

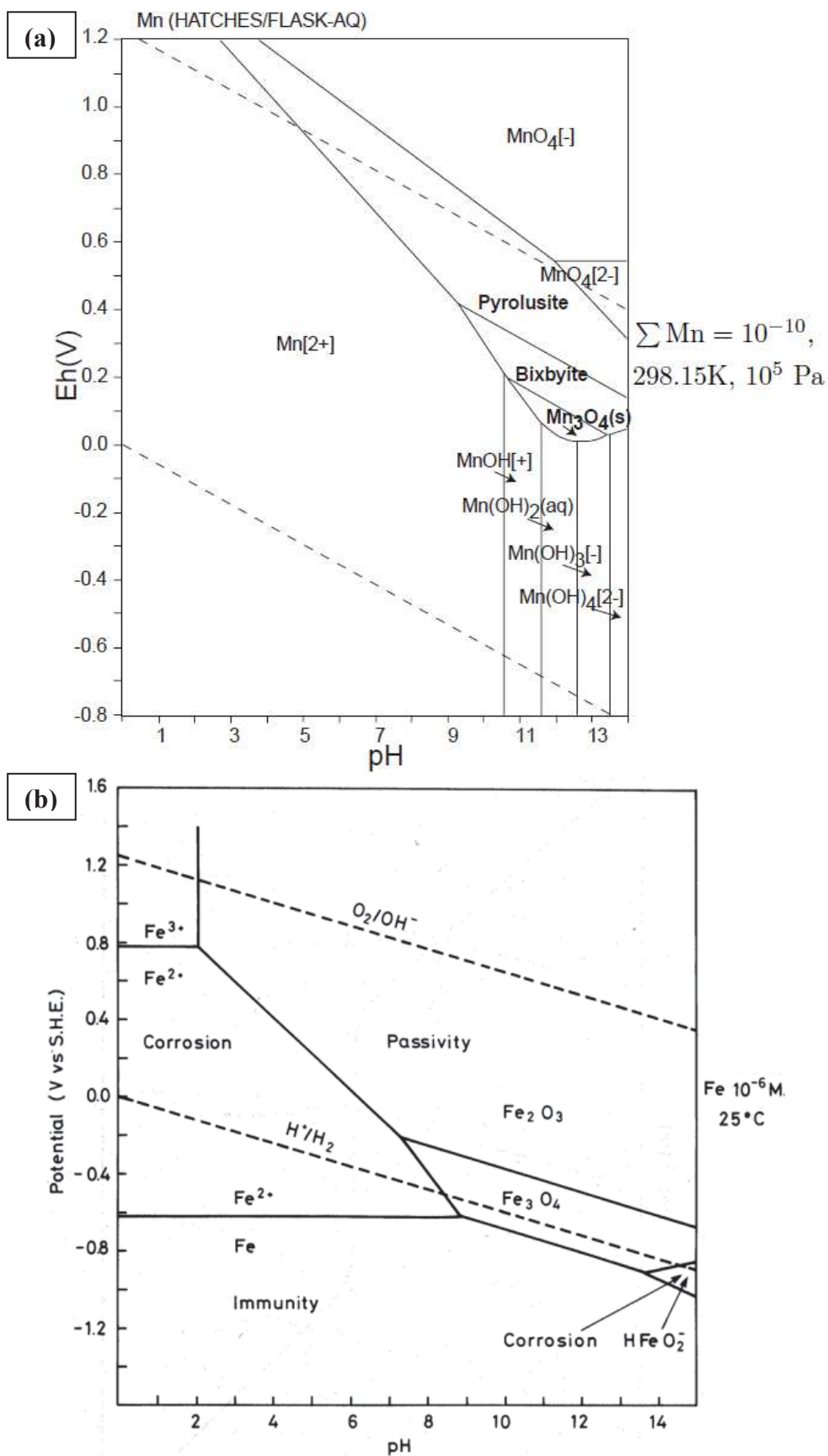


Figure IV.8: Diagrammes potentiel-pH du manganèse (a) et du fer (b)<sup>181-182</sup>

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

Les domaines de prédominance du fer et de la pyrolusite sont disjoints. Pour des pH compris entre 13 et 14 on a :

$E^0 \text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3 = 0.15\text{V}$  et  $E^0 \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.05\text{V}$  pour les composés de manganèse.

$E^0 \text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4 = -0.90\text{V}$  et  $E^0 \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3 = -0.65\text{V}$  pour les composés de fer.

Donc on a l'équation d'oxydoréduction suivante :



Il y a donc bien une oxydation du fer en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dont une partie est soluble en  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi qu'une réduction de la pyrolusite en hausmannite. Par la suite, les croissances au manganèse ont été abandonnées.

### IV.1.4. Analyse des cristaux

Avant de procéder au dosage du cristal issu de la croissance SiMn2, une référence minérale a été établie par EPMA dans plusieurs germes utilisés lors des croissances (Tableau IV.2) pour connaître la teneur de différents éléments chimiques dans les germes de nos cristaux, et ainsi pouvoir comparer ces teneurs aux zones de croissance.

Mesure	Si	Mn	Fe	Sn	Ti	V	Al	Ge
1	33.3(2)	0	0	0	0	0	0	0.001(1)
2	33.3(2)	0	0	0	0	0	0	0
3	33.3(2)	0	0	0	0	0	0	0
4	33.3(2)	0	0	0	0	0	0	0.002(1)
Moyenne	33.3(2)	0	0	0	0	0	0	0.001 (1)

*Tableau IV.2 : Teneur en différents éléments des germes utilisés lors des croissances en % atomique (la faible précision sur le silicium provient d'un temps de comptage plus faible)*



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Mesure	Si	Mn	Fe
1	33.3(1)	0	0
2	33.3(1)	0	0
3	33.3(1)	0	0
4	33.3(1)	0	0
5	33.3(1)	0	0
6	33.3(1)	0	0
7	33.3(1)	0	0
8	33.3(1)	0	0.008(5)

*Tableau IV.3 : Mesures EPMA sur le cristal issu de la croissance SiMn2 en % atomique (la faible précision sur le silicium provient d'un temps de comptage plus faible)*

On peut tout d'abord constater qu'il n'y a pas de manganèse dans le cristal, celui-ci ne semble donc pas entrer dans la structure quartz, probablement car le manganèse en solution est réduit en ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  provenant de la hausmannite qui sont beaucoup plus gros que  $\text{Mn}^{4+}$  ; leurs rayons ioniques variant de 0.58Å à 0.96Å en fonction de leur coordinence pour seulement 0.39Å pour  $\text{Mn}^{4+}$  tétravalent<sup>106</sup>. Ensuite on peut remarquer que les zones les plus foncées contiennent 80ppm de fer et probablement un peu moins dans les autres zones ou la limite de détection de l'EPMA n'a pas permis de le repérer. Ceci conforte l'hypothèse d'une coloration jaune due aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  provenant de la corrosion de l'autoclave, les taux de fer nécessaire à colorer le quartz en citrine sont très faibles, une vingtaine de ppm suffisent<sup>184</sup>. On peut donc en conclure que le cristal issu de la croissance SiMn2 est une citrine (quartz enrichi en  $\text{Fe}^{3+}$ ) qui ne contient pas de manganèse. Les études sur le manganèse ont donc été stoppées à ce point.

### IV.2. Cristallogénèses dans le système $\text{SiO}_2\text{-VO}_2$

#### IV.2.1. Préparation du corps-mère

Le deuxième élément à avoir été étudié est le vanadium, dont le composé au degré d'oxydation IV ( $\text{VO}_2$ ) possède une température de fusion de 1967°C rendant impossible toute obtention de corps-mère par voie thermique ; le four utilisé pour la synthèse de corps-mères ne dépassant pas les 1650°C, de plus aucun diagramme de phase  $\text{SiO}_2\text{-VO}_2$  n'existe dans la

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2$ - $\text{AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

littérature. Les croissances cristallines ont donc été effectuées en milieu biphasé à partir de  $\text{SiO}_2$  de type quartz- $\alpha$  de chez Fluka d'une pureté de 99.7% et  $\text{VO}_2$  paramontroséite ( $P2_1/c$   $a = 5.7529\text{\AA}$ ,  $b = 4.5263\text{\AA}$ ,  $c = 5.3825\text{\AA}$ ,  $\beta = 122.602^\circ$ )<sup>185</sup> de chez Alfa-Aesar (structure monoclinique distordue qui se transforme en structure de type rutile à  $68^\circ\text{C}$ ) d'une pureté de 99%. Afin de profiter de la distorsion provoquée par le germanium (voir chapitre III), des croissances ont été réalisées dans le pseudo-ternaire  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{VO}_2$ . Lors de ces croissances, le verre mixte 50%  $\text{SiO}_2$  / 50%  $\text{GeO}_2$  (noté VG50B) a été utilisé avec  $\text{VO}_2$ . La paramontroséite étant un composé métastable a été conservée sous argon rendant son utilisation délicate, un échantillon a été conservé plusieurs mois à l'air et a été analysé à différentes reprises par diffraction des rayons X (Figure IV.10).

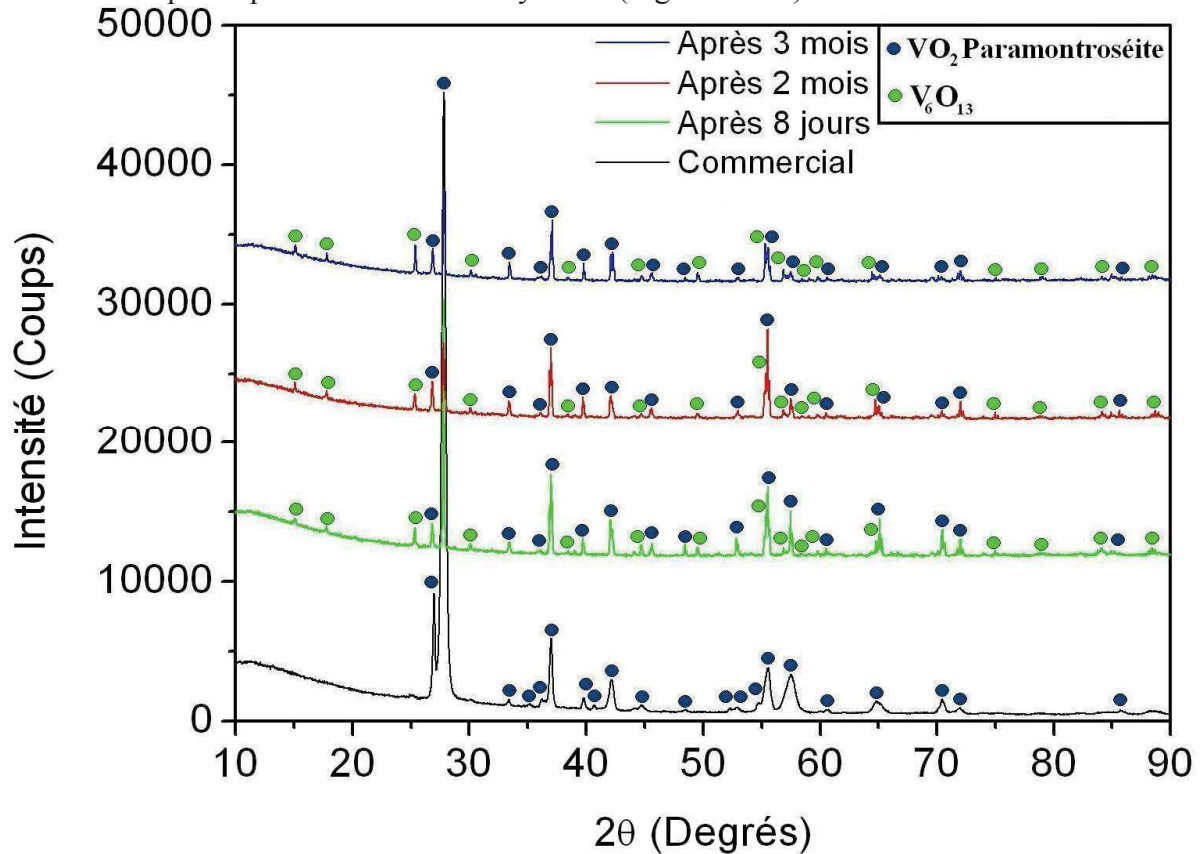


Figure IV.10: Etude du vieillissement du  $\text{VO}_2$  commercial à l'air par DRX

$\text{VO}_2$  s'oxyde à l'air en formant  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  ( $\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{13}$ ) monoclinique ( $C2/m$   $a = 11.922\text{\AA}$ ,  $b = 3.680\text{\AA}$ ,  $c = 10.138\text{\AA}$ ,  $\beta = 100.87^\circ$ )<sup>186</sup>,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  possède une structure similaire à celle de  $\text{VO}_2$  mais certains atomes d'oxygène supplémentaires se sont intercalés entre des couches de vanadium faisant passer 1/3 des atomes de vanadium du degré d'oxydation IV au degré d'oxydation V.

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

### IV.2.2. Cycles de croissance

Plusieurs croissances cristallines ont été effectuées à partir de paramontroséite avec soit du quartz soit le corps-mère VG50B. Le vanadium IV est soluble en milieu basique<sup>109</sup> sous forme  $\text{VO}_4^{4-}$  ce qui conditionne les croissances à un pH basique, de ce fait aucune croissance n'a été effectuée dans l'eau (Tableau IV.4).

Cycle	Solvant	Corps-mère	P (bar)	$T_{\text{diss}}$ (°C)	$T_{\text{cr}}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	Durée (j)	Croissance sur Z (mm)	$V_{\text{cr}}$ sur Z ( $\mu\text{m}/\text{jour}$ )
SiV1	NaOH 0.5M	SiO <sub>2</sub> quartz (70%) + VO <sub>2</sub> paramontroséite (30%)	2540	400	368	32	14	4.28	152.9
SiGeV1	NaOH 0.3M	VG50B (80%) + VO <sub>2</sub> paramontroséite (20%)	2600	270	250	20	3	0.07	11.6
SiGeV2	NaOH 0.02M	VG50B (80%) + VO <sub>2</sub> paramontroséite (20%)	2455	500	477	23	24	3.45	71.9

*Tableau IV.4 : Paramètres de croissance : solvant, corps-mère, pression, température de dissolution, température de croissance, gradient de température, durée, croissance totale selon Z et vitesse de croissance par face selon Z.*

Une croissance  $\text{Si}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$  et deux croissances  $\text{Si}_{(1-x-y)}\text{Ge}_x\text{V}_y\text{O}_2$  ont été réalisées. Le cristal issu de la croissance SiV1 possède une légère frange brune juste à l'interface entre le germe et la zone de croissance (Figure IV.11). La croissance SiGeV1 a été arrêtée après trois jours de croissance à cause de sa très faible température de croissance provenant d'une erreur de calcul sur le taux de remplissage de l'autoclave ; cependant une très légère croissance a eu lieu. Le cristal issu de la croissance SiGeV2 est d'une forme biseautée à cause d'un très fort gradient de solubilité du quartz dans ces conditions (2455bar pour 477°C en zone de croissance et 24°C de gradient), il a été découpé avant d'avoir été photographié, la marque bleutée sur l'image est un repère pour la découpe à la scie à fil.



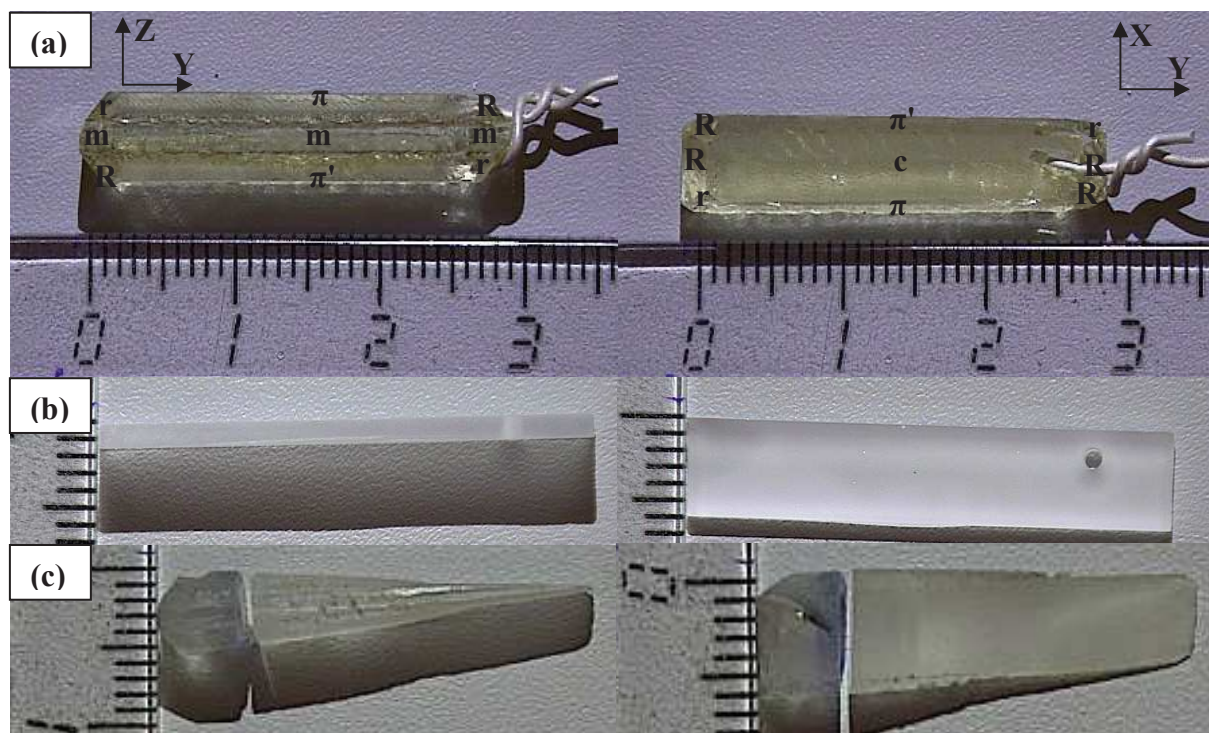


Figure IV.11 : Photographies des cristaux issus des croissances SiV1 (a), SiGeV1 (b) et SiGeV2 (c) selon l'axe X et selon l'axe Z avec la dénomination des faces pour le cristal issu de la croissance SiV1 (Annexe 2), les faces  $\pi$  et  $\pi'$  ont été dénommées arbitrairement ne sachant pas si le cristal est de type gauche ou droit

Les résidus de corps-mères de ces croissances ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure IV.12).

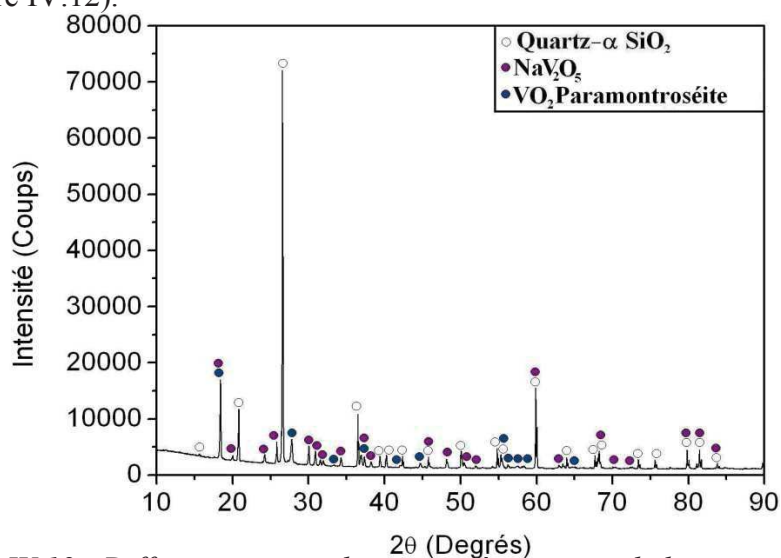
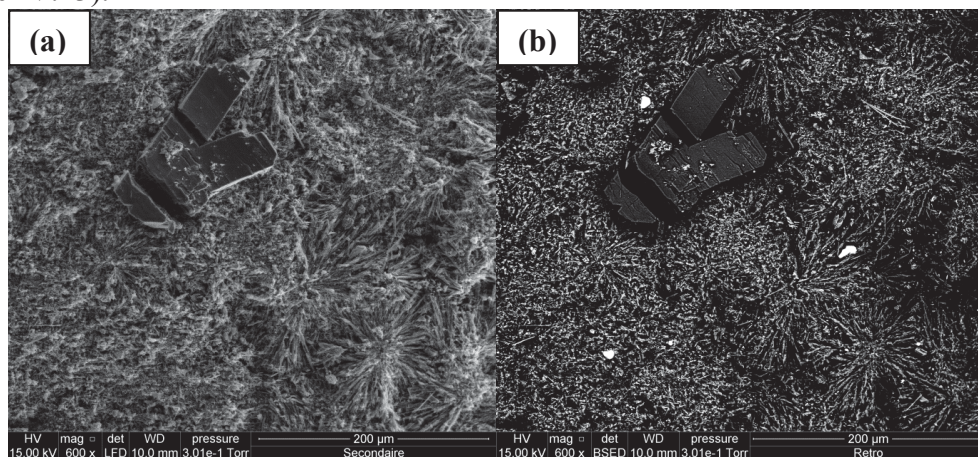


Figure IV.12 : Diffractogramme du corps-mère restant de la croissance SiV1

Sur ce diffractogramme on peut voir que la phase  $\text{VO}_2$  paramontroséite s'oxyde en milieu hydrothermal en une phase  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ( $\text{NaV}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_5$ ) orthorhombique ( $Pmn2_1$   $a =$



$11.318\text{\AA}$ ,  $b = 3.6110\text{\AA}$ ,  $c = 4.7970\text{\AA}$ )<sup>187</sup> dont la moitié des atomes de vanadium sont au degré d'oxydation IV et l'autre moitié au degré d'oxydation V. Ceci traduit la métastabilité de la phase  $\text{VO}_2$ , ce qui rend difficile son utilisation pour des synthèses de monocristaux sur plusieurs semaines. L'analyse des dépôts par microscope électronique couplé à un analyseur EDX confirme quand même la dissolution de  $\text{VO}_2$  en milieu hydrothermal puisque des précipités de  $\text{VO}_2$  ont été détectés (cristal en forme de « V ») en partie haute de l'autoclave (Figure IV.13).



*Figure IV.13 : Dépôts de  $\text{VO}_2$  en image secondaire (a) et en image rétrodiffusée (b) en partie supérieure de l'autoclave après la croissance SiGeV2 au milieu de précipités contenant du silicium et du germanium*

#### IV.2.3. Analyse des cristaux

Ces trois cristaux ont été analysés par EPMA, différentes zones ont été sondées sur chaque cristal (Figure IV.14), le germe et la zone de croissance, mais également la zone brune pour le cristal issu de la croissance SiV1. Cette coloration brune pourrait provenir d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  contenus dans des dépôts résiduels dans l'autoclave suite à la croissance précédente (SiMn2). Sur les images des coupes Y incluses dans la résine, on observe que la frange brune s'arrête brusquement après quelques centaines de micromètres de croissance le long des axes  $z$  et  $x$ . Le germe est bien visible sur les cristaux issus des croissances SiGeV1 et SiGeV2, signe d'un changement d'indice de réfraction. En effet dans le cas d'homoépitaxie de  $\text{SiO}_2$  sur  $\text{SiO}_2$  il est souvent difficile de repérer l'interface entre le germe et la zone de croissance quand les deux ont peu de défauts structuraux. Ce signe suggère donc un enrichissement du cristal soit en vanadium soit en germanium.

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

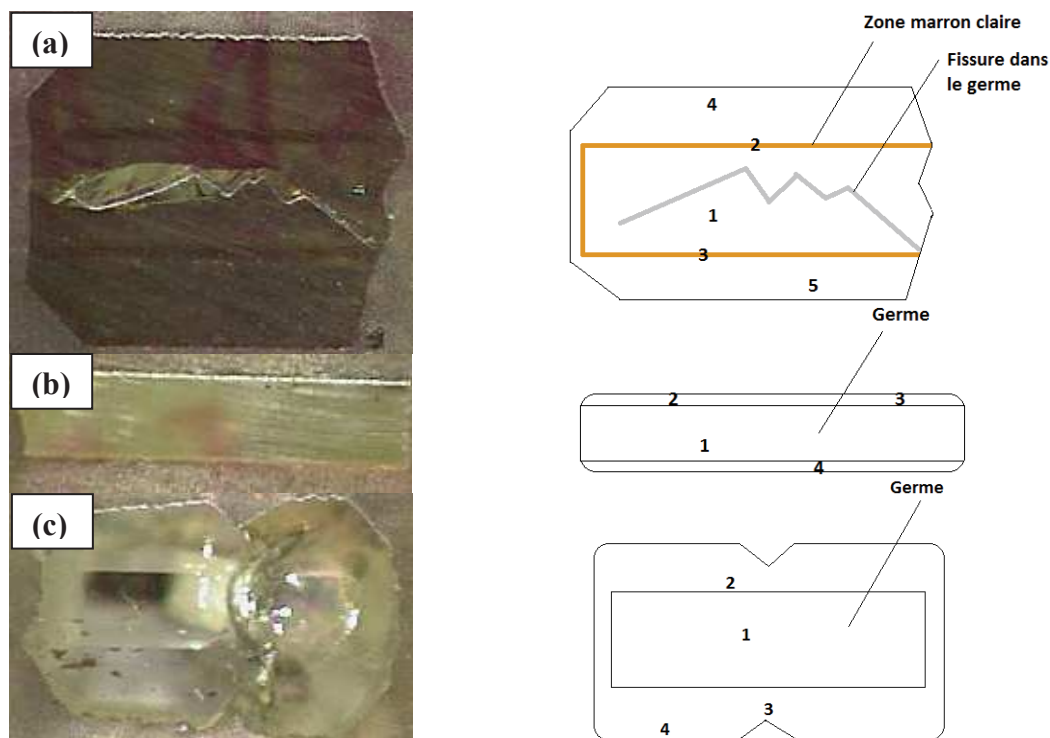


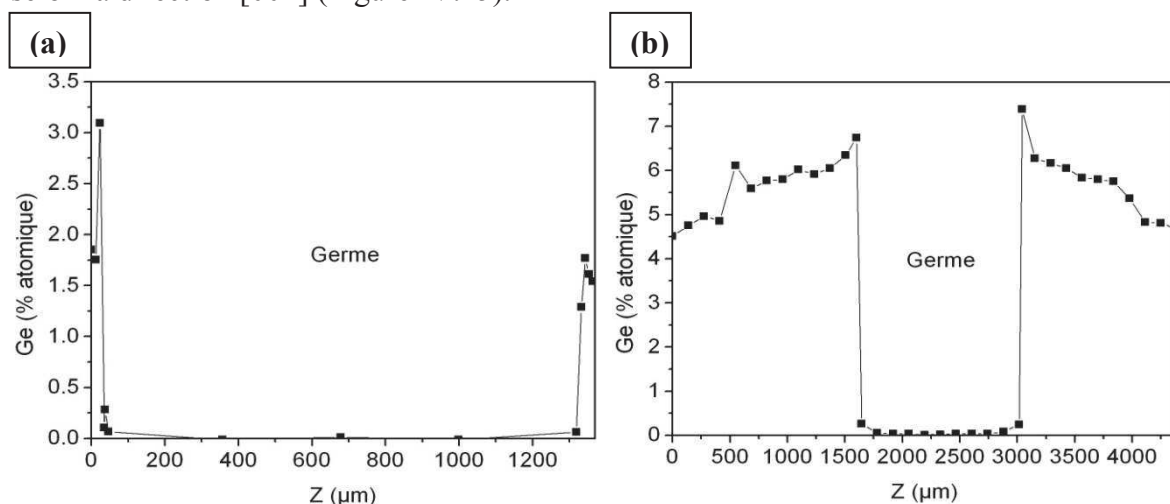
Figure IV.14 : Photographie des coupes Y des cristaux issus des croissances SiV1 (a), SiGeV1 (b) et SiGeV2 (c) incluses dans de la résine (a) et schéma des mesures EPMA correspondants

Les résultats des analyses EPMA sont ensuite présentés (Tableau IV.5).

Mesure	Si	Fe	V	Ge
SiV1-1	33.3(3)	0	0	NM
SiV1-2	33.3(3)	0.0018(6)	0	NM
SiV1-3	33.3(3)	0.0058(6)	0.0006(4)	NM
SiV1-4	33.3(3)	0.0010(6)	0	NM
SiV1-5	33.3(3)	0	0	NM
SiGeV1-1	33.3(3)	NM	0	0.0164(1)
SiGeV1-2	33.3(3)	NM	0	0.582(5)
SiGeV1-3	33.3(3)	NM	0	0.513(5)
SiGeV1-4	33.3(3)	NM	0	0.586(5)
SiGeV2-1	33.3(3)	NM	0	0.0006(1)
SiGeV2-2	33.3(3)	NM	0.0015(4)	2.10(1)
SiGeV2-3	33.3(3)	NM	0.0010(4)	1.80(1)
SiGeV2-4	33.3(3)	NM	0.0010(4)	1.55(1)

Tableau IV.5 : Mesures EPMA sur les cristaux issus des croissances SiV1, SiGeV1 et SiGeV2 en % atomique, NM = non mesuré (la faible précision sur le silicium provient d'un temps de comptage plus faible)

On peut remarquer d'après ces analyses que les points Si3V1-2 et SiV1-3 montrent une teneur élevée en fer (18ppm et 58ppm) responsables de la coloration brune de la frange. Ceci s'explique par des résidus de  $\text{Fe}^{3+}$  en solution après la croissance SiMn2 malgré un lavage de l'autoclave avant la croissance SiV1. Dans les trois cristaux, les taux de vanadium sont très faibles allant de 0ppm à 15ppm. Ces cristaux ont cependant été enrichis en germanium autour de 0.5% pour le cristal issu de la croissance SiGeV1 et autour de 1.5% pour celui issu de la croissance SiGeV2, or ces résultats prennent en compte l'oxygène. Dans le calcul de la teneur en germanium l'oxygène est exclu pour n'avoir plus que le rapport entre silicium et germanium, ce qui revient à multiplier ces teneurs par trois (les éléments traces étant négligés). Ceci donne des teneurs autour de 1.5% de germanium pour le cristal issu de la croissance SiGeV1 et 4.5% de germanium pour le cristal issu de la croissance SiGeV2. Pour ces deux derniers cristaux, une cartographie EPMA de la teneur en germanium a été effectuée selon la direction [001] (Figure IV.15).



*Figure IV.15: Cartographie EPMA de la teneur en germanium des cristaux issus des croissances SiGeV1 (a) et SiGeV2 (b)*

Le cristal issu de la croissance SiGeV1 possède une teneur en germanium qui commence à décroître vers 2.5% en germanium alors que le cristal issu de la croissance SiGeV2 a une teneur qui décroît de 7% à 4.5%. Ces profils en germanium confirment l'hypothèse selon laquelle la température de dissolution joue un rôle majeur dans la dissolution de l'argutite  $\text{GeO}_2$  et donc dans la teneur en germanium du cristal obtenu, les températures de dissolution et de croissance pour le cristal issu de la croissance SiGeV1 étant respectivement de 270°C et 250°C et pour celui issu de la croissance SiGeV2 respectivement de 500°C et 477°C. Suite à ces résultats, les croissances au vanadium ont été arrêtées, d'une

part à cause de la métastabilité de  $\text{VO}_2$  en solution et d'autre part à cause du peu de vanadium incorporé dans le réseau cristallin du quartz.

### IV.3. Cristallogénèses dans le système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

#### IV.3.1. Préparation du corps-mère

Le troisième élément à avoir été étudié est le titane dont le diagramme de phases  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  est bien connu de la littérature (Figure IV.16). Bien que possédant une température de fusion de  $1912^\circ\text{C}$ , un eutectique à 6.3% de titane peut être atteint à une température de  $1552^\circ\text{C}$ , conditions atteignables avec notre four. Cependant afin de favoriser la fusion de ces oxydes, des gels ont été synthétisés puis passés en traitement thermique afin d'abaisser la température de fusion du mélange d'oxydes.

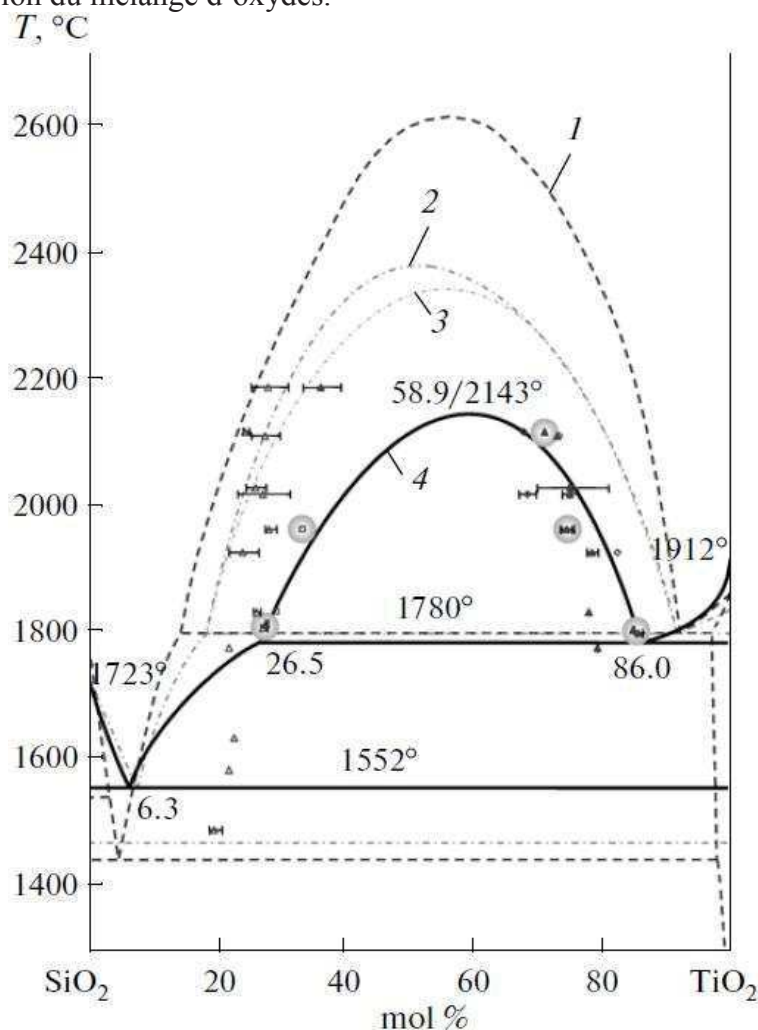
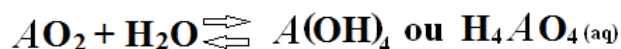


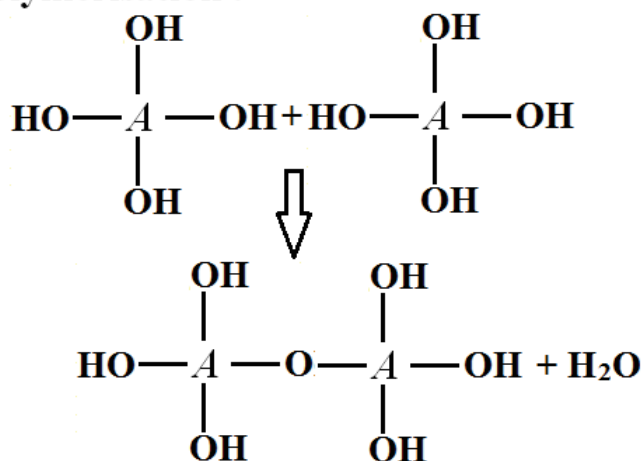
Figure IV.16 : Diagramme de phases pseudo-binaire  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  d'après plusieurs auteurs<sup>188-189-190-191</sup>

Trois gels ont été préparés à partir de silice fumante nanométrique et de  $\text{TiO}_2$  nanométrique puis ont subi un traitement thermique (Tableau IV.6). En outre cinq corps-mères ont été synthétisés directement sans passer par l'étape gel, à partir de  $\text{SiO}_2$  quartz,  $\text{GeO}_2$  quartz et  $\text{TiO}_2$  nanométrique mélangés, puis traités par voie thermique. Deux de ces corps-mères contiennent  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , un autre contient  $\text{GeO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  et les deux derniers contiennent les trois oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ . Les précurseurs sont donc  $\text{SiO}_2$  de type quartz- $\alpha$  de chez Fluka d'une pureté de 99.7%, de la silice fumée de granulométrie de 14nm de chez Sigma-Aldrich d'une pureté de 99.9%,  $\text{TiO}_2$  nanométrique de type anatase ( $I_{41}/amd$   $a = 3.7845\text{\AA}$ ,  $c = 9.5143\text{\AA}$ )<sup>192</sup> de chez Skyspring Nanomaterials d'une granulométrie 10nm à 25nm d'une pureté de 99.5% et  $\text{GeO}_2$  de type quartz- $\alpha$  d'une pureté 5N de chez Stanford Materials. La synthèse des gels implique un mélange de la silice fumante nanométrique avec de l'anatase nanométrique également. Les deux poudres ont été mélangées durant 20h à l'aide d'une hélice dans un bécher de 1L puis de l'eau a été ajoutée jusqu'à obtenir la texture d'un gel. Les nanoparticules d'oxydes possédant un très important rapport surface/volume sont très réactives et polymérisent facilement au contact de l'eau formant des réseaux tridimensionnels amorphes (Figure IV.17). Ces gels sont ensuite traités 16h à l'étuve à 95°C pour les déshydrater.

**Hydratation :  $A = \text{Si, Ti}$**



**Polymérisation :**



**Etc.**

*Figure IV.17 : Mécanisme de polymérisation des nanoparticules d'oxydes*

Les mélanges de poudres et les gels ont été ensuite traités thermiquement suivant des programmes de température dont le but est de faire fondre ces mélanges d'oxydes (Tableau IV.6). Ces programmes comportent un ou deux plateaux de température (Figure IV.18), le premier servant à faire fondre les oxydes alors que le second servant à la cristallisation d'une

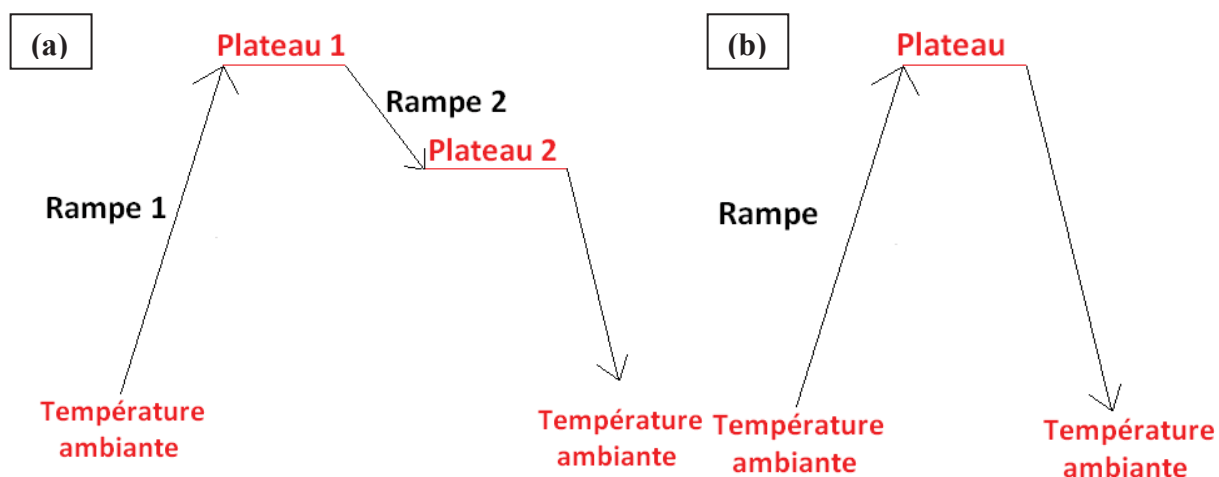
**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

phase stable à haute température. Les corps-mères obtenus ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X sur poudre.

Nom du corps-mère	Précurseur utilisé	Durée des rampes de température (h)	Durée des plateaux (h)	Température des plateaux (°C)	Type de descente finale	Phases obtenues
CMT6	Gel mixte $\text{TiO}_2$ (6%) $\text{SiO}_2$ (94%)	24h et 24h	24h et 72h	1650 et 1400	Descente lente en 24h	Cristobalite- $\alpha$ + rutile
CMT10	Gel mixte $\text{TiO}_2$ (10%) $\text{SiO}_2$ (90%)	24h et 24h	24h et 72h	1650 et 1400	Descente lente en 24h	Cristobalite- $\alpha$ + rutile
CMT15	Gel mixte $\text{TiO}_2$ (15%) $\text{SiO}_2$ (85%)	24h et 24h	24h et 72h	1650 et 1400	Descente lente en 24h	Cristobalite- $\alpha$ + rutile
VT6.3	Poudres broyées $\text{TiO}_2$ (6.3%) $\text{SiO}_2$ (93.7%)	24h	3h	1750	Descente rapide en éteignant le four	Verre + Cristobalite- $\alpha$ + rutile
VT20	Poudres broyées $\text{TiO}_2$ (20%) $\text{SiO}_2$ (80%)	24h	3h	1750	Descente rapide en éteignant le four	Verre + rutile + anatase
CM SiGeTi 4-5-1	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (40%) $\text{GeO}_2$ (50%) $\text{TiO}_2$ (10%)	24h	3h	1300	Descente rapide en éteignant le four	Verre + rutile + quartz- $\alpha$
CM SiGeTi 5-4-1	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (50%) $\text{GeO}_2$ (40%) $\text{TiO}_2$ (10%)	24h	4h	1300	Descente rapide en éteignant le four	Verre + rutile + quartz- $\alpha$

*Tableau IV.6 : Traitement thermique employé pour la synthèse des corps-mères contenant du titane*



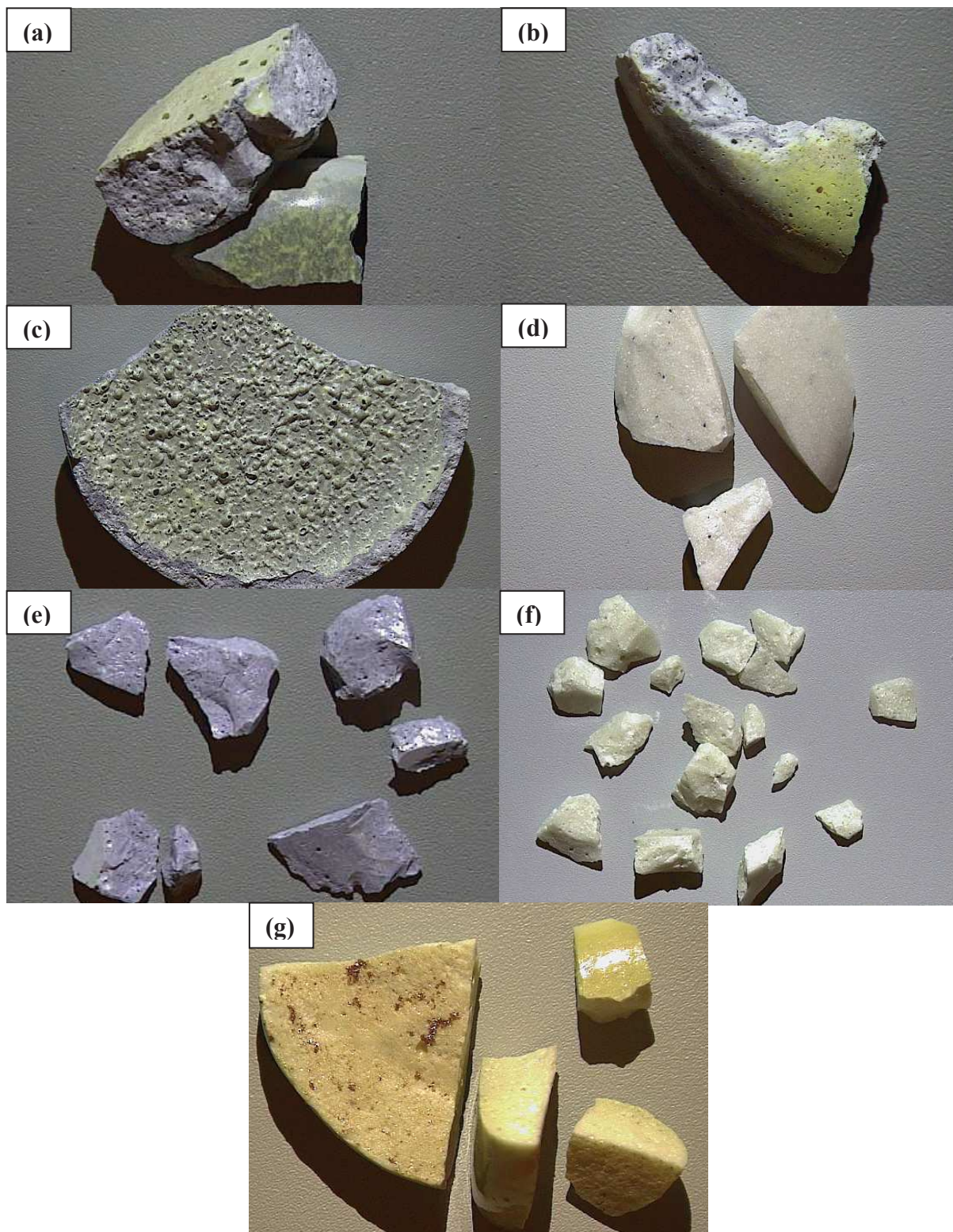


*Figure IV.18 : Profil thermique employé pour la synthèse des corps-mères dans le cas de deux plateaux de température (a) ou d'un seul (b)*

Pour les trois gels cristallisés on obtient les mêmes phases quelles que soient les teneurs en titane, seule la proportion de chaque phase dans le mélange diffère. Ces phases sont de type cristobalite- $\alpha$  et rutil. Ces trois corps-mères sont des céramiques grises présentant une surface jaunie, la couleur est probablement due à la présence de lacunes d'oxygène dans la phase rutil minoritaire<sup>193</sup> (Figure IV.19). Les autres corps-mères ont été obtenus après une descente en température rapide dans le four éteint après le plateau de température nécessaire à la fusion, il en résulte des vitrocéramiques dont la partie vitreuse est  $\text{SiO}_2$  dans le cas de VT6.3 et VT20, ou  $\text{GeO}_2$  dans le cas de CM SiGeTi 4-5-1 et CM SiGeTi 5-4-1. Dans le cas de VT20 beaucoup plus riche en titane que VT6.3 (proportion correspondant à l'eutectique) il reste encore de l'anatase, phase stable à basse température, signe que  $\text{TiO}_2$  n'a pas entièrement été dissous dans  $\text{SiO}_2$  liquide.



**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**



*Figure IV.19 : Photographie des corps-mères CMT6 (a), CMT10 (b), CMT15 (c),  
VT20 (d), VT6.3 (e), CM SiGeTi4-5-1 (f) et CM SiGeTi 5-4-1 (g)*

Les dépôts bruns à la surface de certains morceaux de CM SiGeTi 4-5-1 et CM SiGeTi 5-4-1 proviennent de cristaux de rutile ( $P4_2/mnm$   $a = 4.5940\text{\AA}$ ,  $c = 2.9589\text{\AA}$ )<sup>194</sup>, le

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

polymorphe de  $\text{TiO}_2$  stable à haute température comme confirmé par analyses MEB + EDX (Figure IV.20 et Tableau IV.7). Sur cette figure on voit bien que les zones 3 et 4 ainsi que le point 2 situés dans la zone sombre présentent des taux de titane bien plus élevés que les zones 1 et 2 ainsi que le point 1 situés dans la zone claire ; la zone sombre correspondant aux dépôts marrons à la surface du corps-mère. La coloration du rutile provenant de traces d'impuretés et de lacunes d'oxygène<sup>195</sup>.

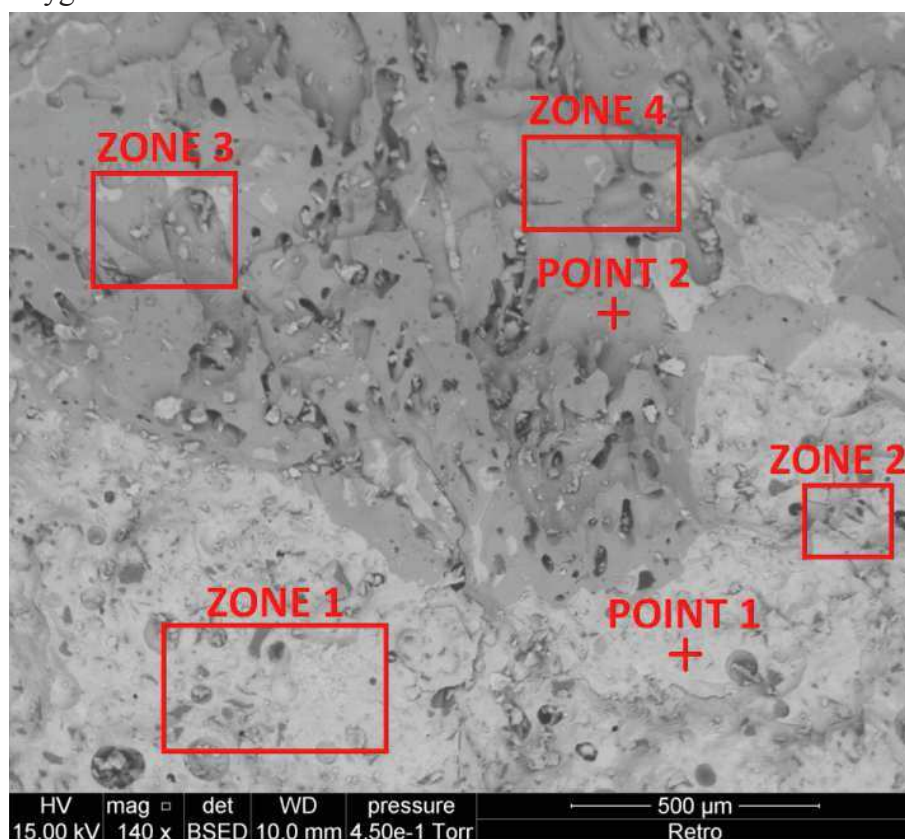


Figure IV.20 : Image MEB rétrodiffusée d'une tâche brune à la surface de CMSGT4-5-1

Mesure	Si	Ge	Ti	O
Zone 1	11.64(1)	20.29(1)	4.09(1)	63.98(1)
Zone 2	12.76(1)	18.82(1)	3.58(1)	64.83(1)
Zone 3	2.16(1)	7.67(1)	22.38(1)	67.79(1)
Zone 4	1.14(1)	5.11(1)	24.46(1)	69.29(1)
Point 1	12.80(1)	21.87(1)	3.59(1)	61.74(1)
Point 2	1.14(1)	5.11(1)	24.46(1)	69.29(1)

Tableau IV.7 : Analyses EDX des zones et points repérés au MEB en % atomiques

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

Les paramètres de maille de l'ensemble des phases présentes dans ces corps-mères ont été affinés avec le logiciel Celref V3<sup>131</sup> (Tableau IV.8).

Corps-mère	Phase cristalline	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
CMT6	Cristobalite- $\alpha$	5.002(2)	6.973(2)	174.45(8)
CMT10	Cristobalite- $\alpha$	5.018(3)	6.9975(2)	176.18(1)
CMT15	Cristobalite- $\alpha$	4.994(3)	6.9611(2)	173.60(1)
	Rutile	4.587(1)	2.957(1)	62.22(3)
VT6.3	Cristobalite- $\alpha$	4.995(5)	6.975(6)	170.0(2)
VT20	Anatase	3.783(2)	9.532(5)	136.43(1)
	Rutile	4.580(3)	2.965(2)	62.21(5)
CM SiGeTi 4-5-1	Quartz- $\alpha$	4.913(4)	5.407(2)	113.04(5)
	Rutile	4.564(3)	2.946(2)	61.34(5)
CM SiGeTi 5-4-1	Quartz- $\alpha$	4.941(3)	5.428(2)	114.76(8)
	Rutile	4.594(4)	2.957(2)	62.40(7)
-	$\text{SiO}_2$ cristobalite- $\alpha$ (Littérature) <sup>162</sup>	4.9732	6.9236	171.239
-	$\text{TiO}_2$ rutile (Littérature) <sup>194</sup>	4.5940	2.9589	62.447
-	$\text{TiO}_2$ anatase (Littérature) <sup>192</sup>	3.7845	9.5143	136.268
-	$\text{SiO}_2$ quartz- $\alpha$ (Littérature) <sup>161</sup>	4.9134	5.4052	113.007

*Tableau IV.8 : Paramètres de maille et volume calculé par Celref V3 des phases cristallines ayant pu être affinées présentes dans les corps-mères et comparaison avec les valeurs données dans la littérature, les affinements sont détaillés plus loin (Annexe 3)*

La première remarque sur les paramètres de maille de ces composés est que toutes les phases de  $\text{TiO}_2$  (rutile et anatase) présentes dans ces corps-mères possèdent des paramètres de maille voisins de ceux de la phase pure. La seconde est que les phases de type cristobalite- $\alpha$  ont des paramètres de maille supérieurs à ceux de la phase  $\text{SiO}_2$  pure, suggérant un agrandissement des paramètres de maille provoqué par une substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Ti}^{4+}$  au sein du réseau cristallin de la cristobalite. Enfin, la phase quartz- $\alpha$  de CM SiGeTi 5-4-1 est également dilatée d'après ses paramètres de maille supérieurs à ceux du quartz  $\text{SiO}_2$  pur alors que celle de CM SiGeTi 4-5-1 possède les mêmes paramètres de maille que la phase quartz  $\text{SiO}_2$  pure. Ceci permet de confirmer la substitution du silicium par le germanium plus volumineux comme déjà vu dans le chapitre III. La température de synthèse des deux corps-mères CM SiGeTi 4-5-1 et CM SiGeTi 5-4-1 de  $1300^\circ\text{C}$ , ne permet pas une fusion de  $\text{TiO}_2$



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

dont la température de fusion est de 1912°C. D'après le volume de maille, on peut estimer la teneur en germanium de cette phase quartz autour de 20%.

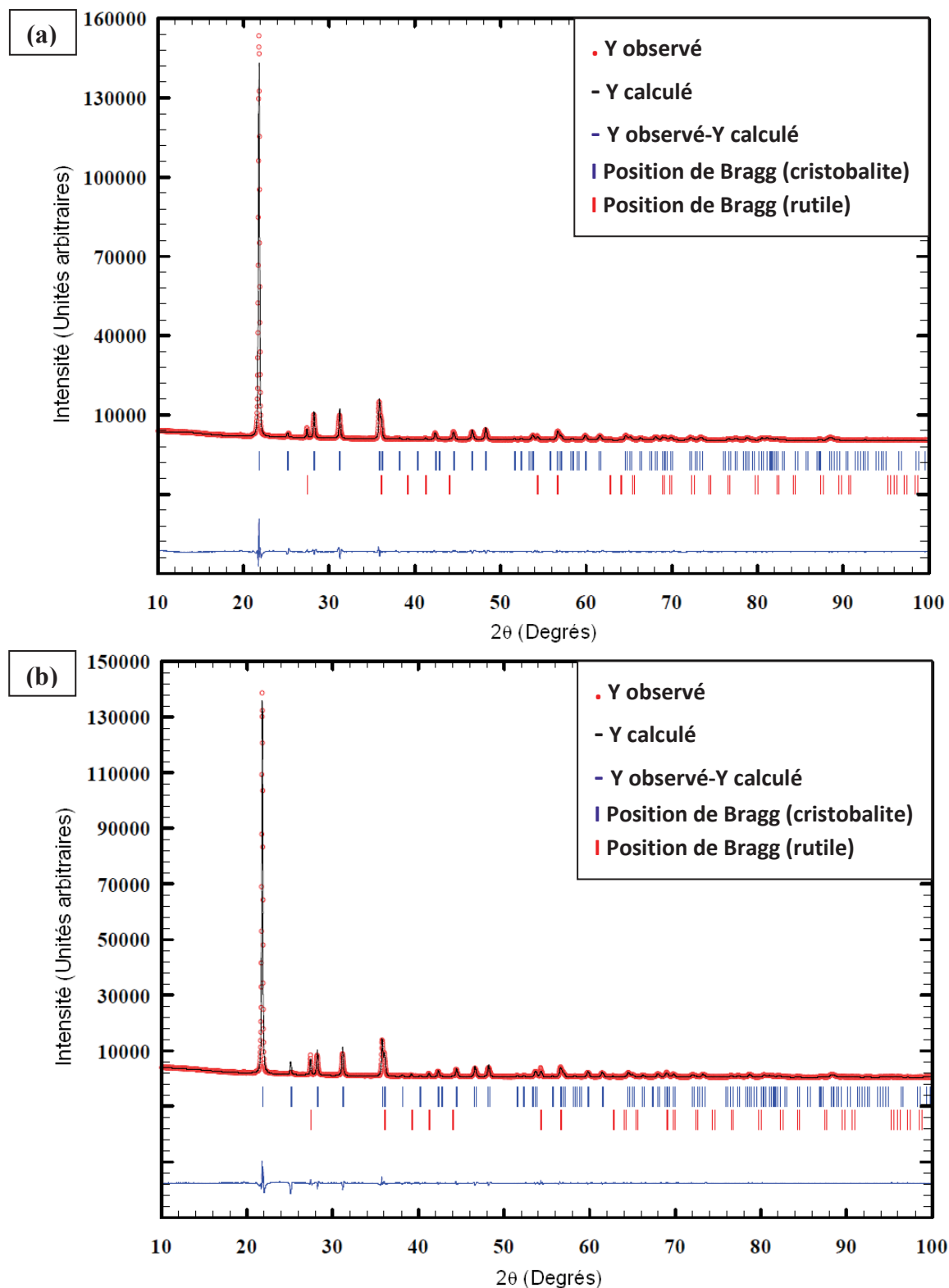
### IV.3.2. Analyse de la cristobalite contenant du titane

Suite aux données obtenues par Cellref, les paramètres de maille des phases CMT6, CMT10 et CMT15 ont pu être affinés par la technique de LeBail à l'aide du logiciel Fullprof (Figure IV.21). Le corps-mère VT6.3 possédant une proportion importante de forme amorphe, peu de pics de diffraction émergent du fond continu, ce qui ne permet pas de réaliser un affinement correct. Pour CMT6, CMT10 et CMT15, les paramètres de maille de la phase rutile minoritaire n'ont pas pu être affinés pour la même raison que précédemment. Les paramètres de maille des phases cristobalites sont présentés par la suite avec les facteurs d'accord des affinements (Tableau IV.9).

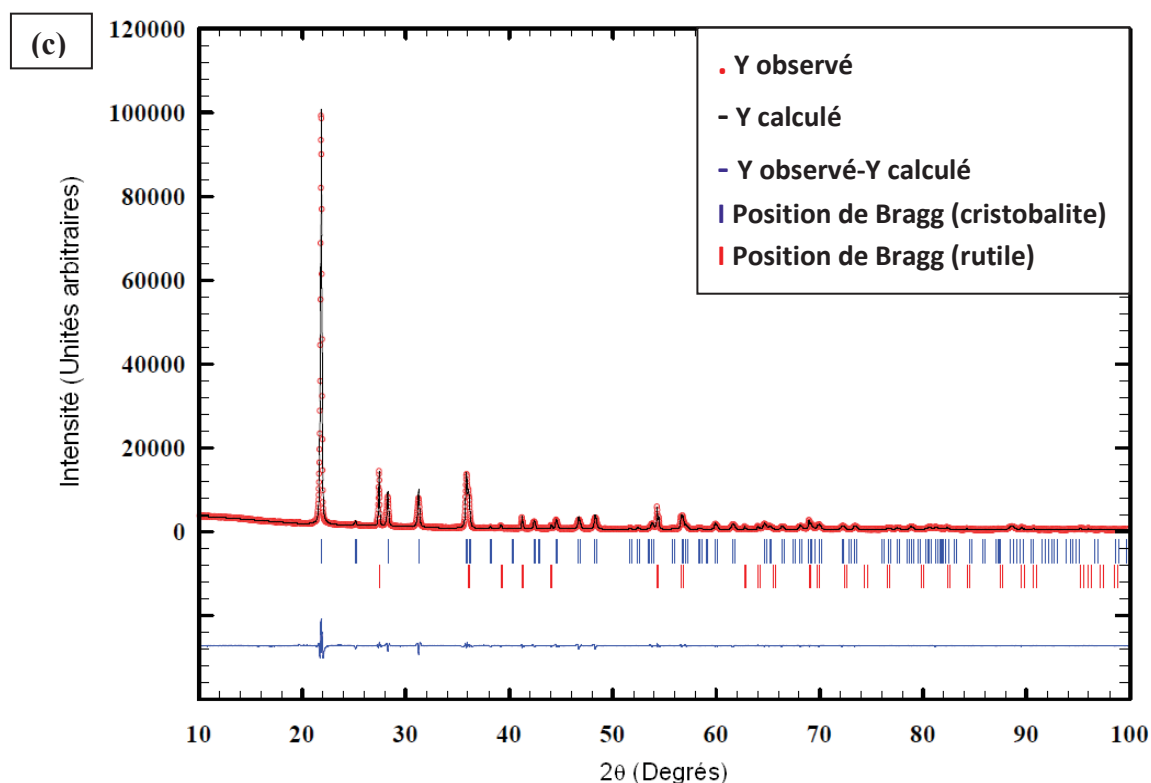
Corps-mère	Phase	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Rp	Rwp	$\chi^2$
CMT6	$\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cristobalite- $\alpha$	5.00620(7)	6.9813(1)	14.0	15.1	12.1
CMT10	$\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cristobalite- $\alpha$	5.01256(9)	6.9928(2)	13.2	21.1	22.3
CMT15	$\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cristobalite- $\alpha$	5.00241(6)	6.9758(1)	12.6	13.9	8.03
-	$\text{SiO}_2$ cristobalite- $\alpha$ (théorique) <sup>29</sup>	4.9732	6.9236	-	-	-

*Tableau IV.9 : Paramètres de maille des phases cristobalite contenues dans les corps-mères et facteurs d'accord des affinements*

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**



*Figure IV.21 : Ajustement des diffractogrammes par la méthode de LeBail des corps-mères  
CMT6 (a), CMT10 (b) et CMT15 (c)*



*Figure IV.21 : Ajustement des diffractogrammes par la méthode de LeBail des corps-mères  
CMT6 (a), CMT10 (b) et CMT15 (c) (suite)*

On peut donc constater une augmentation des paramètres de maille de la phase cristobalite. Pour chaque corps-mère les paramètres de maille de la phase cristobalite passent de 4.97 Å à plus de 5.00 Å pour le paramètre de maille  $a$  et de 6.92 Å à plus de 6.96 Å pour le paramètre de maille  $c$ . Ceci peut s'expliquer par substitution du silicium par le titane plus volumineux au sein du réseau cristallin de la cristobalite. Une phase cristobalite mixte contenant 5% de titane a déjà été synthétisée par voie sol gel à partir d'isopropoxydes de titane et de chlorure de silicium<sup>196</sup> et dont les paramètres de maille ont été calculés jusqu'à 9% atomique de titane en substitution<sup>197</sup>. Il est ainsi possible de connaître la composition chimique de la phase de type cristobalite- $\alpha$  obtenue d'après ses paramètres de maille calculés (Figure IV.22).

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRE  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

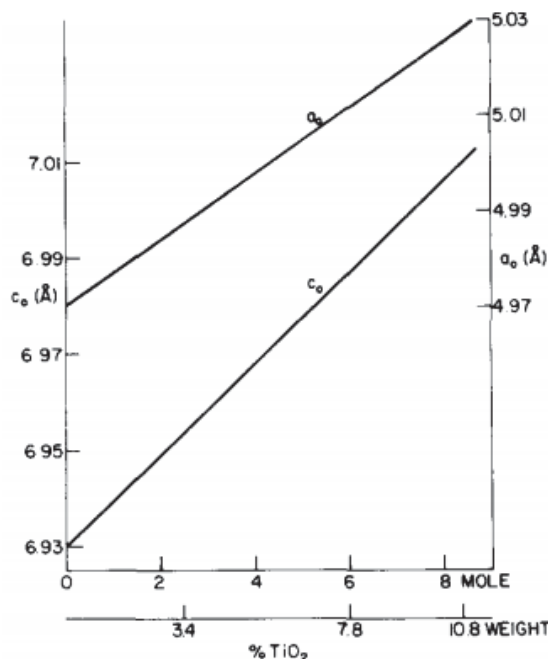


Figure IV.22 : Paramètres de maille de la cristobalite- $\alpha$   $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$  en fonction du taux de titane<sup>197</sup>

On peut calculer pour chaque phase de type cristobalite sa composition à partir du volume de maille (tableau IV.10).

Corps-mère	Taux de titane en substitution (%)	Formule chimique	Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )
CMT6	5.258(4)	$\text{Si}_{0.9472}\text{Ti}_{0.0528}\text{O}_2$	174.9656(6)
CMT10	6.304(4)	$\text{Si}_{0.93696}\text{Ti}_{0.06304}\text{O}_2$	175.76994(9)
CMT15	4.693(4)	$\text{Si}_{0.95307}\text{Ti}_{0.04693}\text{O}_2$	174.5632(3)
-	8	$\text{Si}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ (Littérature) <sup>21</sup>	176.90
-	0	$\text{SiO}_2$ (Littérature) <sup>29</sup>	171.24

Tableau IV.10 : Taux de titane et formule chimique des les phases de type cristobalite- $\alpha$

Pour le corps-mère CMT6, une partie de l'anatase présente dans le creuset s'est transformée en rutil ce qui explique pourquoi la cristobalite contient moins de 6% de titane en substitution car le mélange de poudres initial était de 6% de  $\text{TiO}_2$  pour 94% de  $\text{SiO}_2$ . Pour CMT10 la cristobalite obtenue est en proportion eutectique à 6.3%, le reste s'est transformé en rutil. Enfin, pour CMT15 la trop grande proportion de  $\text{TiO}_2$  (15%) a augmenté la température de fusion du mélange en s'éloignant de la composition de l'eutectique. L'anatase n'ayant pas été dissous dans  $\text{SiO}_2$  liquide s'est transformée en rutil ce qui explique que la cristobalite soit la moins enrichie en titane.



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

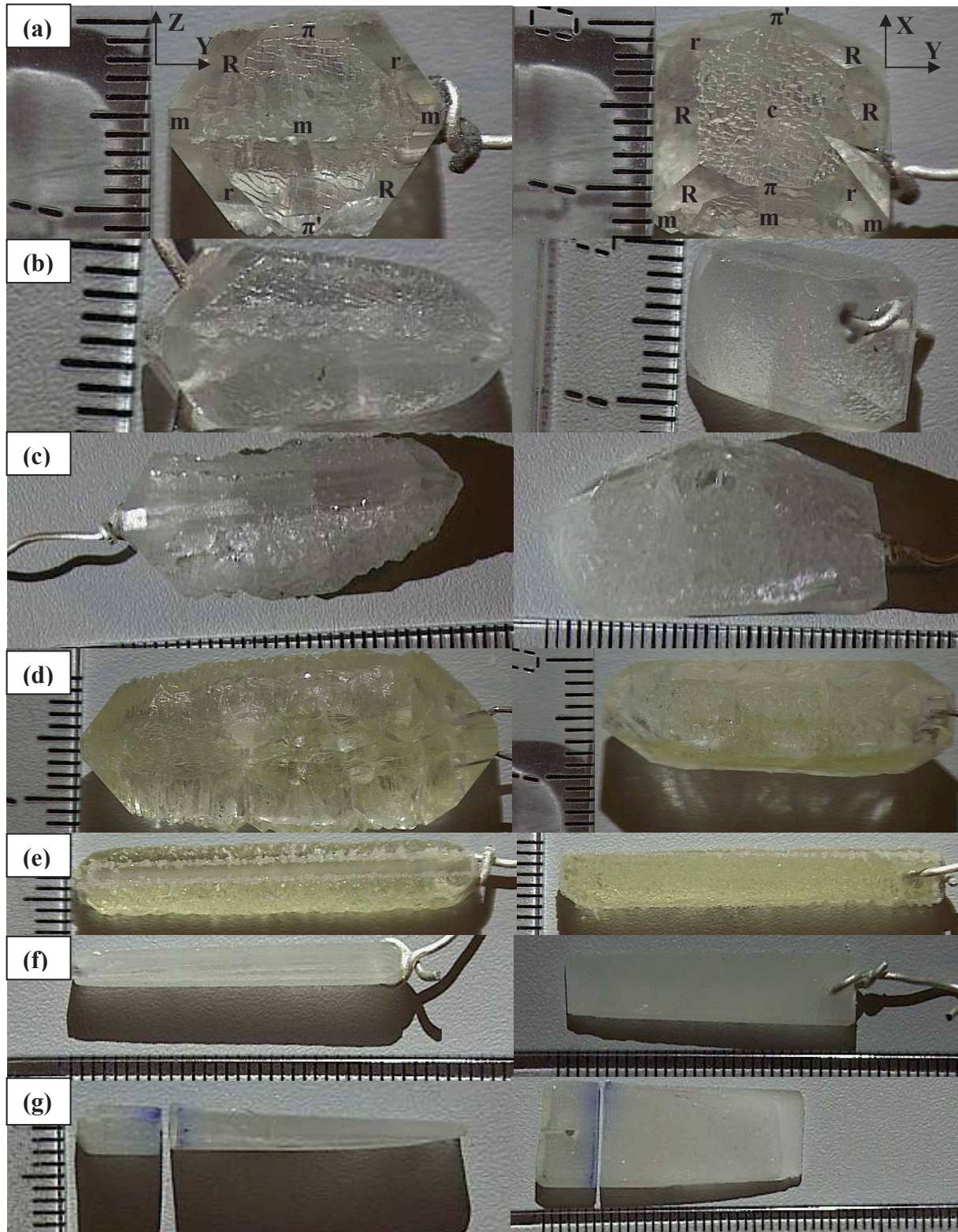
### IV.3.3. Cycles de croissance

TiO<sub>2</sub> est une espèce amphotère qui se dissout sous forme de complexes hydroxylés<sup>198</sup> Ti(OH)<sub>x</sub><sup>4-x</sup> quel que soit le pH rendant possible des synthèses aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu neutre ; de plus le degré d'oxydation +IV est très stable (Ti<sup>4+</sup> a la configuration électronique d'un gaz rare) rendant les procédés de croissance cristalline plus simples que dans le cas du manganèse ou du vanadium. Trois croissances ont été réalisées à partir des composés contenant la cristobalite à 5% en titane et une à partir de la vitrocéramique VT20 Deux croissances ont été effectuées avec GeO<sub>2</sub> en plus de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, la première à partir de TiO<sub>2</sub> nanométrique et du verre VG50B contenant 50% de SiO<sub>2</sub> et 50% de GeO<sub>2</sub>, l'autre croissance à partir de la vitrocéramique CMGT 5-4-1. Les paramètres de croissance sont listés ci-dessous (Tableau IV.11). Chaque croissance a conduit à l'obtention d'un cristal (Figure IV.23).

Cycle	Solvant	Corps-mère	P (bar)	T <sub>diss</sub> (°C)	T <sub>cr</sub> (°C)	$\Delta T$ (°C)	Durée (j)	Croissance sur Z (mm)	V <sub>cr</sub> sur Z (μm/jour)
SiTi1	NaOH 0.2M	CMT6	2500	435	403	32	14	12.15 (haut) et 6.74 (bas)	433.9 (haut) et 240.7 (bas)
SiTi2	NaOH 0.2M	CMT10	2340	405	380	25	21	12.96	308.6
SiTi3	NaOH 0.1M	CMT15	2500	360	335	25	26	13.7	263.5
SiTi4	H <sub>2</sub> O	VT20	2600-2400 (fuites)	460	360	100	26	4.3	82.7
SiGeTi1	NaOH 0.05M	VG50 (80%) + TiO <sub>2</sub> nano (20%)	1375	460	432	28	35	1.59	22.1
SiGeTi2	NaOH 0.08M	CM SiGeTi 5-4-1	1460	501	466	35	31	2.04	32.9

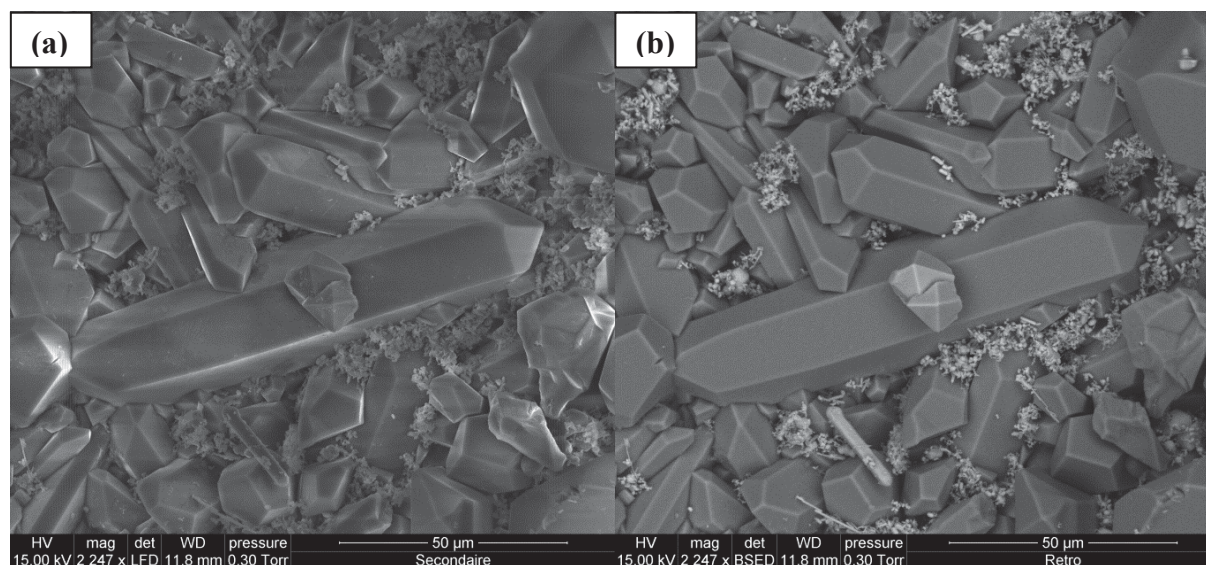
*Tableau IV.11 : Paramètres de croissance : solvant, corps-mère, pression, température de dissolution, température de croissance, gradient de température, durée, croissance totale selon Z et vitesse de croissance par face selon Z*

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**



*Figure IV.23 : Photographies des cristaux issus des croissances  $\text{SiTi1H}$  (a),  $\text{SiTi1B}$  (b),  $\text{SiTi2}$  (c),  $\text{SiTi3}$  (d),  $\text{SiTi4}$  (e),  $\text{SiGeTi1}$  (f) et  $\text{SiGeTi2}$  (g) selon l'axe X et selon l'axe Z avec la dénomination des faces pour  $\text{SiTi1}$  (Annexe 2), les faces  $\pi$  et  $\pi'$  ont été dénommées arbitrairement ne sachant pas si le cristal est gauche ou droit*

La première croissance comportait deux germes ce qui a conduit à l'obtention de deux cristaux, ceux-ci sont nommés SiTi1H obtenu en partie haute de l'échelle de suspension des germes et SiTi1B obtenu en partie basse de cette même échelle. Le gradient de température de l'autoclave étant dirigé verticalement avec les températures les plus basses en haut, le cristal obtenu en partie haute de l'échelle est donc plus épais que celui obtenu en partie basse à cause du gradient de solubilité jouant sur les vitesses de croissance. Les cristaux issus des croissances SiTi3 et SiTi4 sont légèrement colorés en jaune due à la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  en solution provenant d'une pollution par le fer de l'autoclave. En effet la couche de passivation qui se forme en milieu hydrothermal alcalin dans un autoclave contenant du fer s'est dissoute quand la concentration en NaOH a baissé lors des croissances SiTi3 et SiTi4 par rapport aux deux premières plus riches en soude, et donc du fer a été libéré pendant ces croissances colorant le quartz en jaune tout comme les cristaux issus des croissances SiMn2 et SiV1. Le cristal issu de la croissance SiGeTi2 se termine en forme de V, signe d'un gradient de solubilité trop important. Ce cristal a été découpé avant d'avoir été photographié, la marque bleutée sur l'image est un repère utilisé pour la découpe à la scie à fil. Lors des croissances  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  les résidus de corps-mères et les dépôts en partie haute de l'autoclave ont été observés par microscopie électronique avec analyseur EDX (Figure IV.24).



*Figure IV.24 : Dépôts sur les parois de l'autoclave après la croissance SiTi3 en image  
secondaire (a) et rétrodiffusée (b)*

Sur cette image on voit trois types de cristaux, des cristaux allongés, sombres en image rétrodiffusée, des petits cristaux de morphologie octaédrique, clairs en image rétrodiffusée, ainsi que de petits cristaux beaucoup plus petits clairs en image rétrodiffusée. Les analyses



**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

EDX confirment que les cristaux allongés sont des monocristaux de  $\text{SiO}_2$  quartz et les octaèdres des monocristaux de  $\text{TiO}_2$  de type rutile. Ce résultat montre que le quartz  $\text{SiO}_2$  et le rutile  $\text{TiO}_2$  ont cristallisé chacun séparément. De plus, les petits précipités au milieu ont été identifiés en tant que natisite  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  ( $P4_2/nmm$   $a = 6.480\text{\AA}$ ,  $c = 5.107\text{\AA}$ )<sup>199</sup> par EDX. Ces résultats montrent que  $\text{TiO}_2$  se dissout bien en milieu hydrothermal cependant une trop forte concentration en soude précipite la natisite, raison pour laquelle la concentration en soude a été diminuée au cours des croissances cristallines suivantes. Les résidus de corps-mère (Figure IV.25) contiennent du quartz  $\text{SiO}_2$  du rutile  $\text{TiO}_2$ , de l'anatase  $\text{TiO}_2$  et de l'argutite  $\text{GeO}_2$ . Pour la croissance SiGeTi1 dont la source de  $\text{TiO}_2$  est de l'anatase, celle-ci s'est transformée progressivement en rutile en milieu hydrothermal. Pour la croissance SiGeTi2 on a uniquement de l'argutite  $\text{GeO}_2$  et du rutile  $\text{TiO}_2$ , tout le quartz a précipité en partie haute de l'autoclave.

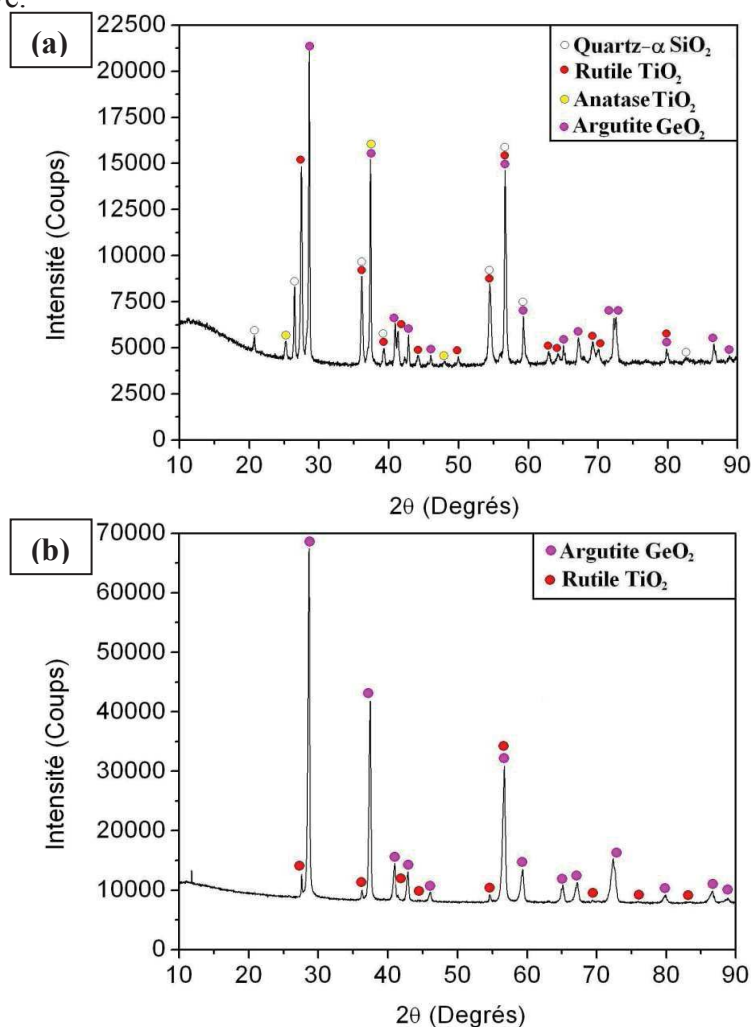


Figure IV.25 : Diffractogramme des résidus de corps-mères des croissances SiGeTi1 (a) et SiGeTi2 (b)

## IV.3.4. Analyse des cristaux

Les cristaux provenant des croissances  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ont ensuite été analysés par EPMA, les zones concernées permettent de sonder à peu près toutes les différentes parties de ces cristaux (Figure IV.26).

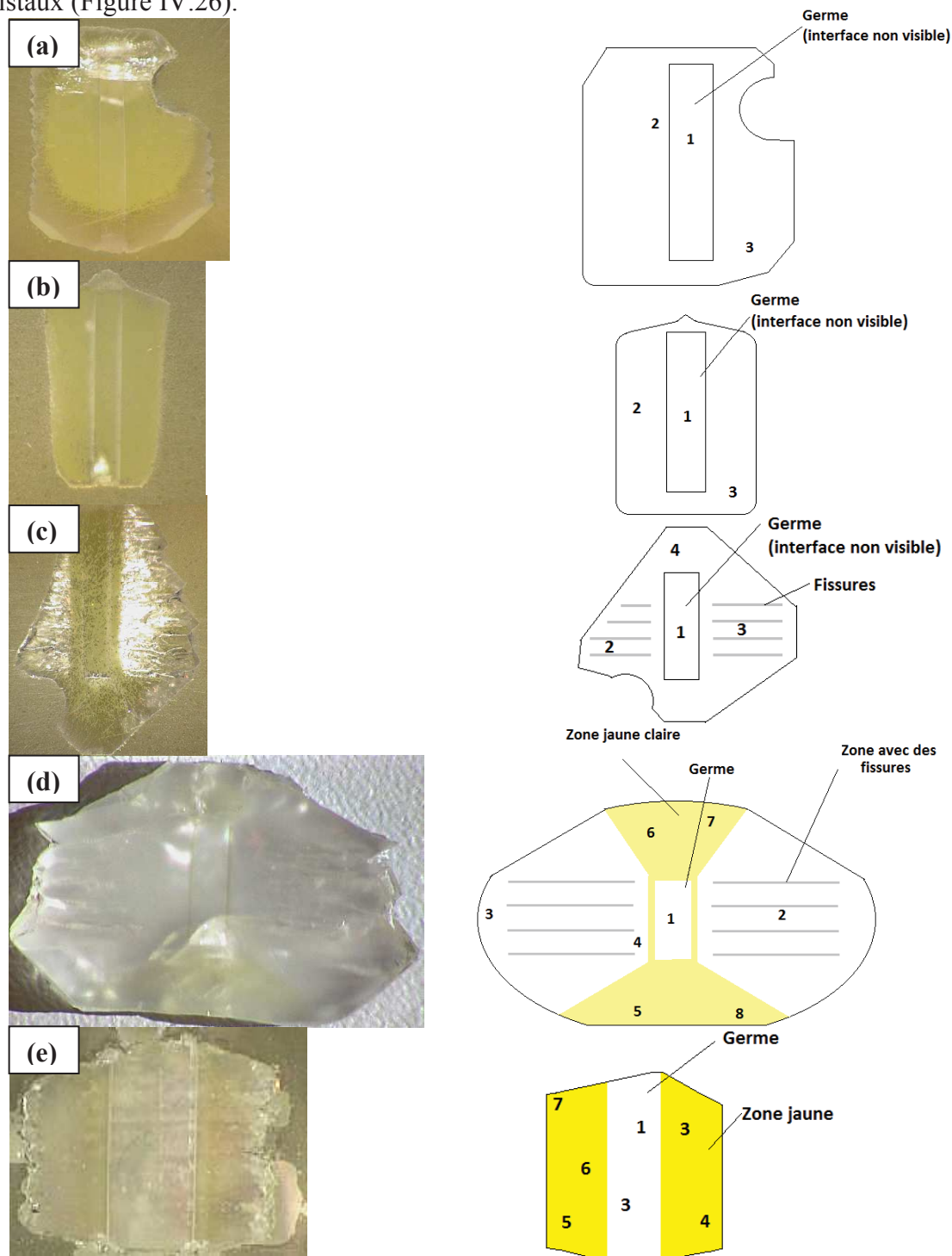


Figure IV.26 : Photographie de coupes Y des cristaux issus des croissances  $\text{SiTi1H}$  (a),  $\text{SiTi1B}$  (b),  $\text{SiTi2}$  (c),  $\text{SiTi3}$  (d) et  $\text{SiTi4}$  (e) incluses dans de la résine (sauf celui issu de  $\text{SiTi3}$ ) et schéma des mesures EPMA correspondants

**CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LES BINAIRES  $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$  ET LES TERNAIRES  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$  AVEC  
 $A = \text{Mn, V, Ti}$**

Les mesures EPMA sont ensuite reportées dans le tableau suivant (Tableau IV.12).

Mesure	Si	Fe	Ti
SiTi1H-1	33.3(1)	NM	0.0008(3)
SiTi1H-2	33.3(1)	NM	0.0013(3)
SiTi1H-3	33.3(1)	NM	0.0009(3)
SiTi1B-1	33.3(1)	NM	0.0005(3)
SiTi1B-2	33.3(1)	NM	0.0010(3)
SiTi1B-3	33.3(1)	NM	0.0012(3)
SiTi2-1	33.3(1)	NM	0
SiTi2-2	33.3(1)	NM	0.0009(3)
SiTi2-3	33.3(1)	NM	0.0010(3)
SiTi2-4	33.3(1)	NM	0
SiTi3-1	33.33(9)	0	0
SiTi3-2	33.33(9)	0	0
SiTi3-3	33.33(9)	0	0.0006(5)
SiTi3-4	33.33(9)	0	0.0008(5)
SiTi3-5	33.33(9)	0.0030(9)	0.0009(5)
SiTi3-6	33.33(9)	0.0016(9)	0
SiTi3-7	33.33(9)	0.0022(9)	0.0006(5)
SiTi3-8	33.33(9)	0.0043(9)	0
SiTi4-1	33.33(9)	0	0
SiTi4-2	33.33(9)	0	0
SiTi4-3	33.33(9)	0.003(1)	0
SiTi4-4	33.33(9)	0.002(1)	0
SiTi4-5	33.33(9)	0.003(1)	0
SiTi4-6	33.33(9)	0.003(1)	0.0009(5)
SiTi4-7	33.33(9)	0.004(1)	0.0009(5)

*Tableau IV.12 : Mesures EPMA sur les cristaux issus des croissances SiTi1H, SiTi1B, SiTi2, SiTi3 et SiTi4 en % atomique, NM = non mesuré (la faible précision sur le silicium provient d'un temps de comptage plus faible)*



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

On peut voir que dans tous ces cristaux il n'y a que très peu de titane qui soit entré dans la structure quartz (13ppm au maximum dans le cristal SiTi1H). Les cristaux jaunis quant à eux, contiennent bien quelques traces de fer comme précédemment. Les cristaux provenant des croissances  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-TiO}_2$  ont été analysés de la même manière par EPMA, dans des zones représentatives de chaque cristal (Figure IV.27). Les résultats des analyses EPMA sont ensuite présentées (Tableau IV.13).

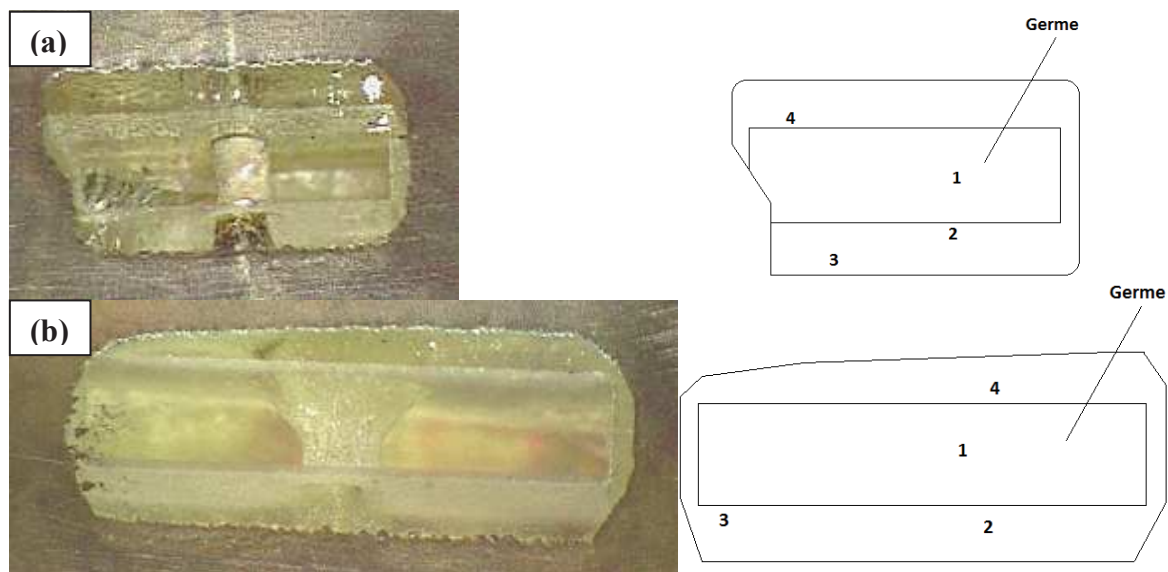


Figure IV.27 : Photographie des coupes Y des cristaux issus des croissances de SiGeTi1 (a) et SiGeTi2 (b) incluses dans de la résine (a) et schéma des mesures EPMA correspondants

Mesure	Si	Ti	Ge
SiGeTi1-1	33.3(1)	0	0.019(1)
SiGeTi1-2	33.3(1)	0	3.58(3)
SiGeTi1-3	33.3(1)	0	2.08(2)
SiGeTi1-4	33.3(1)	0.0005(4)	3.60(3)
SiGeTi2-1	33.3(1)	0	0.002(1)
SiGeTi2-2	33.3(1)	0.0006(4)	2.32(2)
SiGeTi2-3	33.3(1)	0.0007(4)	2.35(2)
SiGeTi2-4	33.3(1)	0.0007(4)	2.45(2)

Tableau IV.13 : Mesures EPMA sur les cristaux issus des croissances SiGeTi1 et SiGeTi2 en % atomique (la faible précision sur le silicium provient d'un temps de comptage plus faible)

## CHAPITRE IV- RECHERCHE DE NOUVELLES PHASES DE TYPE QUARTZ- $\alpha$ DANS LES BINAIRES $\text{SiO}_2\text{-AO}_2$ ET LES TERNAIRES $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-AO}_2$ AVEC $A = \text{Mn, V, Ti}$

Ici encore le titane n'est presque pas entré dans la structure quartz, quant au germanium, il a été analysé par cartographie EPMA selon la direction de croissance Z (Figure IV.28). Le taux de germanium des deux cristaux est élevé mais baisse vers les bords du cristal. La différence de profil en germanium de ces deux cristaux provient de la nature du corps-mère employé car les autres paramètres de croissance (nature et concentration du solvant, températures de dissolution et de croissance et pression) sont similaires. Il y a bien une dissolution différente au niveau du germanium entre VG50B et CMGT 5-4-1, le premier libère beaucoup de germanium en cristallisant en  $\text{GeO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  alors que le mécanisme de dissolution de CMGT 5-4-1 contenant également  $\text{TiO}_2$  doit libérer moins de  $\text{GeO}_2$  en solution en début de croissance.

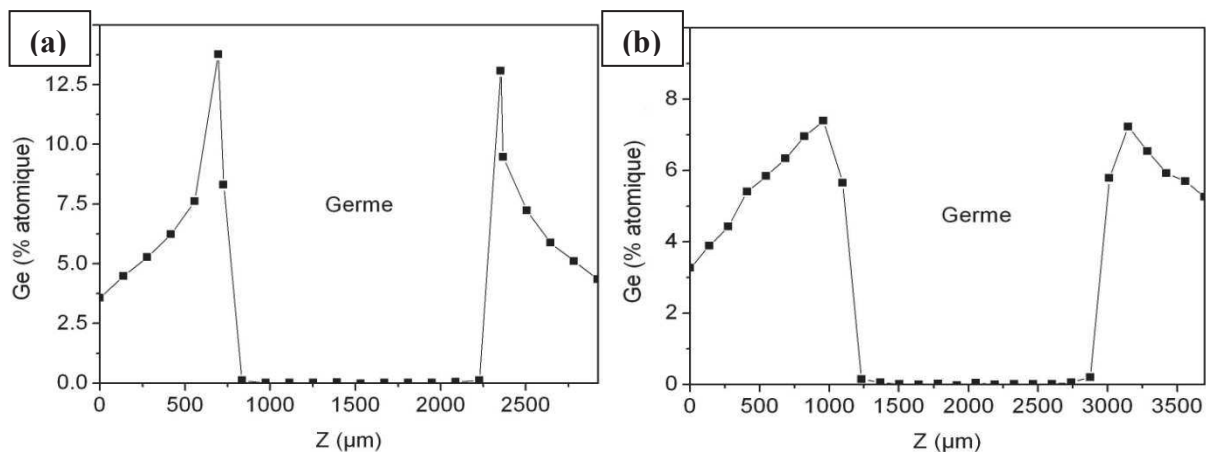


Figure IV.28 : Cartographie EPMA de la teneur en germanium des cristaux issus des croissances SiGeTi1 (a) et SiGeTi2 (b)

Ainsi, aucun des cristaux synthétisés ne contient du titane en quantité supérieure à quelques ppm.

## **Conclusions du chapitre IV**

La cristallogenèse de monocristaux de quartz- $\alpha$  centimétriques a été effectuée avec plusieurs éléments du bloc d. De nombreuses croissances cristallines hydrothermales en épitaxie ont été réalisées, les résidus analysés par MEB et EDX ainsi que par diffraction des rayons X et les cristaux obtenus ont été analysés par EPMA. Pour le manganèse, un seul cristal a été obtenu mais ne comportant pas de manganèse. La réduction de  $\text{MnO}_2$  en milieu hydrothermal a entraîné une oxydation des parois de l'autoclave créant du  $\text{Fe}^{3+}$  en solution responsable de la coloration jaune orangée du cristal. Aucune donnée supplémentaire sur la dissolution de  $\text{MnO}_2$  en milieu hydrothermal alcalin n'a pu être établie avec précision mis à part sa transformation en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . La voie hydrothermale telle qu'elle ne peut pas être appliquée pour l'obtention éventuelle de cristaux de quartz de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ .

En ce qui concerne le vanadium, trois cristaux ont été obtenus dont deux avec du germanium en co-substituant. Le corps-mère de type  $\text{VO}_2$  semble se dissoudre même si une partie s'oxyde en  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  en milieu hydrothermal. Les cristaux obtenus ne contiennent que des traces de vanadium. Parmi les deux cristaux contenant du germanium en co-substituant, celui-ci est entré dans la structure quartz en quantité bien supérieure pour la croissance à haute température confirmant les résultats du chapitre III. Le corps-mère s'oxydant à l'air ainsi qu'en milieu hydrothermal rend son utilisation délicate. Ici, la voie hydrothermale n'a pas permis d'obtenir des cristaux de quartz de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ .

Enfin, pour le titane, de nombreux corps-mères mixtes ont été synthétisés par voie thermique à partir de poudres ou de gels. Une phase de type cristobalite contenant 6.3% de titane a été obtenue, dans cette phase les atomes de titane sont en coordinance 4. En ce qui concerne les croissances, les corps-mères se dissolvent bien en milieu hydrothermal et les atomes de titane gardent leur degré d'oxydation IV, cependant des précipités de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  se forment lorsque le pH est trop élevé. Dans tous les cas le titane n'est entré qu'à l'état de traces dans le quartz préférant cristalliser sous forme de  $\text{TiO}_2$  rutile sur les parois de l'autoclave. Les conditions de croissance hydrothermale de monocristaux de quartz- $\alpha$  de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$  n'ont pas été trouvées à ce jour.

---

# CHAPITRE V : CROISSANCE ET ANALYSE DES CRISTAUX DE TYPE QUARTZ- $\alpha$ DANS LE TERNAIRE $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{SnO}_2$

---

<b>V.1. Calculs théoriques des propriétés piézoélectriques.....</b>	<b>177</b>
V.1.1. Principe des calculs.....	177
V.1.2. Calculs appliqués aux solutions solides $\text{Si}_{(1-x)}\text{A}_x\text{O}_2$ .....	179
<b>V.2. Croissance hydrothermale de monocristaux.....</b>	<b>181</b>
V.2.1. Préparation du corps-mère.....	181
V.2.1.a. Corps-mères obtenus par la fusion.....	181
V.2.1.b. Corps-mères obtenus à partir de gels séchés.....	184
V.2.2. Cycles de croissance.....	188
V.2.3. Analyse des nouveaux composés cristallins formés lors des croissances cristallines.....	190

V.2.4. Analyse des cristaux.....	199
<b>Conclusions du chapitre V.....</b>	<b>201</b>

Ce chapitre présente la substitution du silicium par de l'étain au sein de la structure cristalline du quartz. La première partie de ce chapitre concerne les calculs théoriques utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) développée par Patrick Hermet au sein de l'équipe C<sub>2</sub>M. Cette théorie sera rapidement décrite puis les résultats seront présentés en comparant l'effet de la substitution du silicium par le germanium et/ou l'étain au sein de la structure cristalline du quartz. L'évolution de la distorsion structurale et des coefficients piézoélectriques du matériau sera commentée.

La seconde partie de ce chapitre est expérimentale. Les préparations des corps-mères en vue des croissances hydrothermales seront décrites avec l'obtention de divers types de corps-mères comme des phases vitrocéramiques obtenues par la fusion ou des phases quasi amorphes obtenues par voie sol-gel. Ensuite quelques croissances hydrothermales réalisées dans le but d'enrichir le quartz en étain seront présentées. Lors de ces croissances un nouveau composé de type hydroxy-stanno-silicate de sodium a cristallisé sur les parois de l'autoclave ; un monocristal a été isolé et sa structure a été étudiée par diffraction des rayons X par Arie Van Der Lee sur monocristal. Enfin les cristaux de quartz obtenus seront analysés par EPMA afin de quantifier la teneur en étain en substitution.

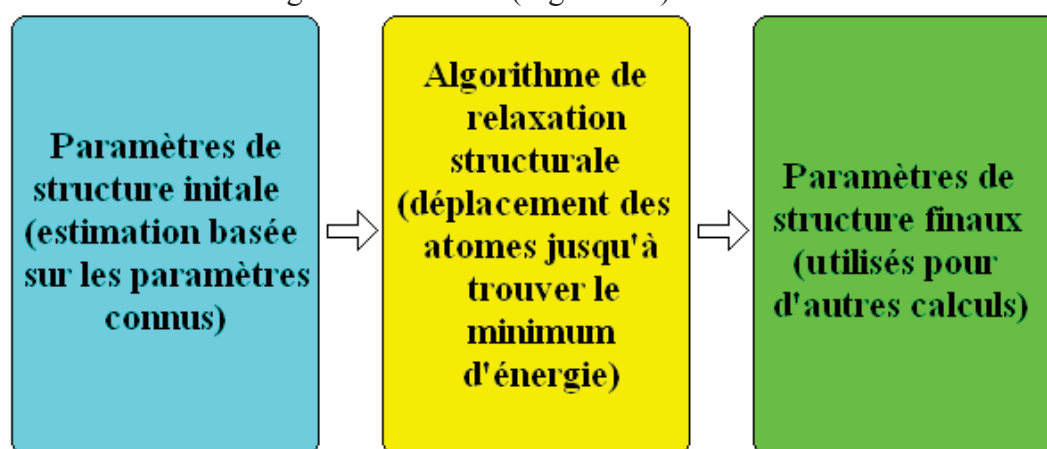
## **V.1. Calculs théoriques des propriétés piézoélectriques**

### **V.1.1. Principe des calculs**

Les calculs théoriques de cette thèse ont été réalisés par Patrick Hermet, théoricien de l'équipe C<sub>2</sub>M au sein de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier. L'intérêt de ces calculs est de prédire d'une part quelles espèces chimiques pourraient être susceptibles de se substituer au silicium dans le réseau cristallin du quartz, et d'autre part de prédire les propriétés des solutions solides isotypes du quartz. Dans ce contexte, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité<sup>200</sup> (DFT) comme implémentée dans le code ABINIT<sup>201</sup>. La DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N-corps en un problème mono-corps avec pour seul paramètre la densité électronique. Cette théorie est, au stade des équations de Kohn & Sham, une théorie exacte. Cependant, elle reste difficilement applicable car le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. C'est à ce stade que commencent les approximations dont les deux plus courantes sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation des gradients généralisés (GGA). Le calcul des coefficients



piézoélectriques sur des composés types ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{GaAsO}_4$ ) homéotypes du quartz a montré que l'accord expérience-théorie est meilleur avec la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof<sup>202</sup> qui est de type GGA, c'est donc cette fonctionnelle qui sera utilisée dans les modélisations DFT de cette thèse. Le point de départ de tout calcul DFT est la connaissance de la structure cristallographique (groupe d'espace, paramètre de maille, position des atomes). Les calculs DFT sont la plupart du temps effectués à une température de 0K alors que les mesures expérimentales sont réalisées habituellement à température ambiante. Ainsi, un calcul DFT débute toujours par une relaxation structurale afin que les atomes soient en positions de repos à température nulle. Cette procédure est itérative et elle peut être simplement décrite avec l'algorithme suivant (Figure V.1) :



*Figure V.1 : Principe itératif de relaxation structurale en DFT*

La prise en compte de solutions solides de type  $A_{1-x}B_x\text{O}_2$  est plus complexe. A l'heure actuelle, il existe deux méthodes pour les modéliser. La première consiste à générer une super-maille à partir de la maille primitive qui soit commensurable avec  $x$ . Cette méthode est la plus précise mais engendre des temps de calculs qui peuvent être très coûteux, en particulier dans le cas où  $x$  est faible, et donc la super-maille doit être grande. La seconde méthode est l'approximation du cristal virtuel<sup>203-204</sup> (VCA) qui utilise des potentiels atomiques virtuels moyennant ceux des atomes dans les composés parents. Cette méthode est assez peu coûteuse en temps de calculs car elle permet de calculer n'importe quelle concentration  $x$  à partir de la maille primitive uniquement. Cependant, la substitution d'un élément ( $B$ ) par un autre ( $A$ ) exige que les deux éléments appartiennent à la même colonne du tableau périodique afin que la construction des potentiels atomiques virtuels soit possible. Ainsi, les solutions solides du type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  et  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ont été modélisées par la VCA.

Le calcul des coefficients piézoélectriques-contraintes (noté conventionnellement  $e_{ij}$  avec l'unité  $\text{C}/\text{m}^2$ ) nécessitent la connaissance au préalable du tenseur de charges de Born ( $Z^*$ ,

## CHAPITRE V- CROISSANCE ET ANALYSE DES CRISTAUX DE TYPE QUARTZ- $\alpha$ DANS LE TERNAIRE $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2$

---

charge dynamique transverse) et de la matrice dynamique (phonons) en centre de zone. Les coefficients piézoélectriques-déformation (noté conventionnellement  $d_{ij}$  avec l'unité pC/N) nécessitent en plus la connaissance des constantes élastiques. Toutes ces quantités ont été calculées dans le cadre de la théorie perturbationnelle de la fonctionnelle de la densité (DFPT). La DFPT peut être vue comme une extension de la DFT combinée au formalisme de la théorie de la réponse linéaire. En effet, si l'état fondamental est perturbé très légèrement, généralement de manière à laisser le système proche de son état électronique fondamental on peut facilement appliquer le formalisme quantique traditionnel pour la théorie des perturbations. Par exemple, pour le calcul de  $Z^*$  la perturbation sera le champ électrique, alors que pour le calcul de la matrice dynamique, la perturbation sera le déplacement atomique. La théorie de la DFPT dépasse le cadre de cette thèse et on renvoie le lecteur aux articles de X. Gonze<sup>205-206</sup> pour le développement mathématique. Soulignons que le calcul direct des coefficients piézoélectriques est également possible en DFT sans faire appel à la DFPT mais il est bien plus fastidieux.

### V.1.2. Calculs appliqués aux solutions solides $\text{Si}_{(1-x)}\text{A}_x\text{O}_2$

Concernant les solutions solides avec le germanium ou l'étain, la maille a pu être modélisée sur tout le binaire dans le cas du germanium, et jusqu'à 20% dans le cas de l'étain. Bien que la solution solide  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  existe sur l'intégralité du binaire, rien n'indique que  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  soit stable thermodynamiquement jusqu'à 20% d'étain, des calculs plus complexes de diagrammes de phases seraient nécessaires. Néanmoins pour de telles solutions solides théoriques, les coefficients piézoélectriques  $d_{11}$  ainsi que les paramètres de maille ont pu être calculés (Tableau V.1).

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$d_{11}$ (pC/N)
SiO <sub>2</sub>	4.852	5.345	1.102	2.85
Si <sub>0.95</sub> Sn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	4.886	5.396	1.104	-
Si <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	4.916	5.446	1.108	4.09
Si <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.965	5.541	1.116	5.72
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.1</sub> Sn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	4.888	5.414	1.108	3.76
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	4.858	5.371	1.106	3.37

Tableau V.1 : Paramètres de mailles et coefficients piézoélectriques calculés par DFT, le coefficient  $d_{11}$  n'a pas pu être calculé pour Si<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> à cause d'un problème de modèle

On peut remarquer que la substitution du silicium par d'autres éléments plus volumineux entraîne une augmentation du rapport  $c/a$  lié à la distorsion structurale mais également du coefficient piézoélectrique  $d_{11}$ . On peut remarquer que Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> possède un meilleur coefficient piézoélectrique  $d_{11}$  (3.76pC/N au lieu de 3.37pC/N) que Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>, impliquant une co-substitution efficace. Pour comparer l'efficacité de la substitution entre germanium et l'étain, on peut tracer l'augmentation du coefficient  $d_{11}$  piézoélectrique et de la distorsion  $c/a$  en fonction du pourcentage de substitution du silicium dans le réseau cristallin pour chaque élément chimique (Figure V.2).

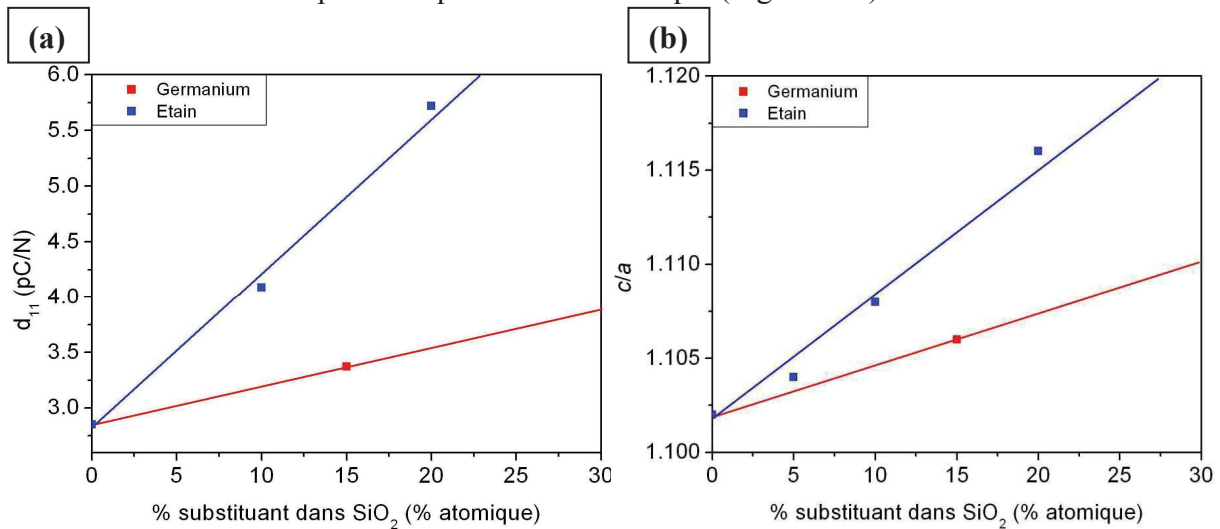


Figure V.2 : Evolution dans le binaire SiO<sub>2</sub>-AO<sub>2</sub> du coefficient piézoélectrique  $d_{11}$  (a) et du rapport  $c/a$  (b)

Le coefficient piézoélectrique  $d_{11}$  augmente avec le rapport  $c/a$  augmente, et ceci pour les deux types de substitutions. De par son grand rayon ionique tétravalent plus grand que le

germanium ( $0.55\text{\AA}$  au lieu de  $0.39\text{\AA}$ ), l'étain entraîne une plus grande distorsion du réseau cristallin que le germanium dans les mêmes proportions, et donc un meilleur coefficient piézoélectrique  $d_{11}$ . Cette étude théorique confirme l'hypothèse de départ montrant l'intérêt de substituer l'étain au silicium dans le réseau cristallin du quartz seul, ou en co-substitution avec du germanium. L'étain semble avoir un effet quatre fois supérieur au germanium sur le quartz, ainsi un cristal théorique  $\text{Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$  devrait avoir les mêmes propriétés qu'un cristal de  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_2$ . Les coefficients  $\chi_{11}^{(2)}$  n'ont pas encore été calculés pour les solutions solides contenant de l'étain car pour cela il faudrait calculer la structure de bandes électroniques du matériau, ce qui implique des calculs beaucoup plus longs et compliqués, cependant la forte polarisabilité de  $\text{Sn}^{4+}$  laisse supposer une augmentation du  $\chi_{11}^{(2)}$  dans le binaire  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .

## V.2. Croissance hydrothermale de monocristaux

### V.2.1. Préparation du corps-mère

#### V.2.1.a. Corps-mères obtenus par la fusion

Afin de procéder aux croissances cristallines pour synthétiser des matériaux de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  il faut au préalable choisir le corps-mère à utiliser. Aucun diagramme de phase  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  n'étant disponible dans la littérature, on peut penser qu'il est difficile d'obtenir une phase mixte par la fusion,  $\text{SnO}_2$  possédant une température de fusion de  $1630^\circ\text{C}$  et  $\text{SiO}_2$  de  $1723^\circ\text{C}$ . Un corps-mère comportant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  peut quand même être obtenu,  $\text{GeO}_2$  servant de fondant grâce à sa faible température de fusion de  $1116^\circ$  dissolvant  $\text{SiO}_2$  tout comme avec  $\text{SnO}_2$ <sup>207</sup> (Figure V.3).

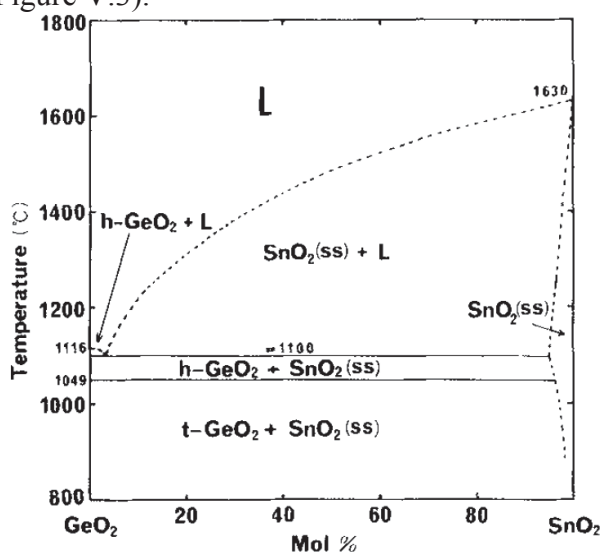


Figure V.3 : Diagramme de phases  $\text{GeO}_2\text{-SnO}_2$

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Pour réaliser ces corps-mères, les précurseurs utilisés sont  $\text{SiO}_2$  de type quartz- $\alpha$  de chez Fluka d'une pureté de 99.7%,  $\text{SnO}_2$  de type cassitérite ( $P4_2/mnm$ ,  $a = 4.7382\text{\AA}$   $c = 3.1871\text{\AA}$ )<sup>208</sup> de chez Sigma-Aldrich d'une pureté de 99% ainsi que  $\text{GeO}_2$  de type quartz- $\alpha$  d'une pureté 5N de chez Stanford Materials. Les durées, températures, et proportions des différents oxydes sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau V.2) :

Nom du corps-mère	Précurseur utilisé	Durée des rampes de température (h)	Durée des plateaux (h)	Température du plateau (°C)	Type de descente finale	Phases obtenues
CM SiGeSn 4-4-2	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (40%) $\text{GeO}_2$ (40%) $\text{SnO}_2$ (20%)	12h	3h	1650	Descente rapide en éteignant le four	Verre + cristobalite- $\alpha$ + rutile
CM SiGeSn 4-4-2 bis	Poudres broyées $\text{SiO}_2$ (40%) $\text{GeO}_2$ (40%) $\text{SnO}_2$ (20%)	12h	6h	1650	Descente rapide en éteignant le four	Verre + cristobalite- $\alpha$ + rutile

*Tableau V.2 : Traitement thermique employé pour la synthèse des corps-mères contenant de l'étain*

Les deux composés ont une apparence très similaire, ils sont partiellement transparents avec des grains opaques (Figure V.4).



*Figure V.4 : Photographie des corps-mères CM SiGeSn 4-4-2 (a) et CM SiGeSn 4-4-2 bis (b)*

Ces deux corps-mères ont été ensuite analysés par diffraction des rayons X sur poudre afin de connaître plus précisément leur structure (Figure V.5). Ces diffractogrammes

## CHAPITRE V- CROISSANCE ET ANALYSE DES CRISTAUX DE TYPE QUARTZ- $\alpha$ DANS LE TERNAIRE $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2$

présentent une part amorphe qui contient le germanium. Les paramètres de maille des phases cristallisées obtenues ont été affinés à l'aide du logiciel Celref V3<sup>131</sup> (Tableau V.3).

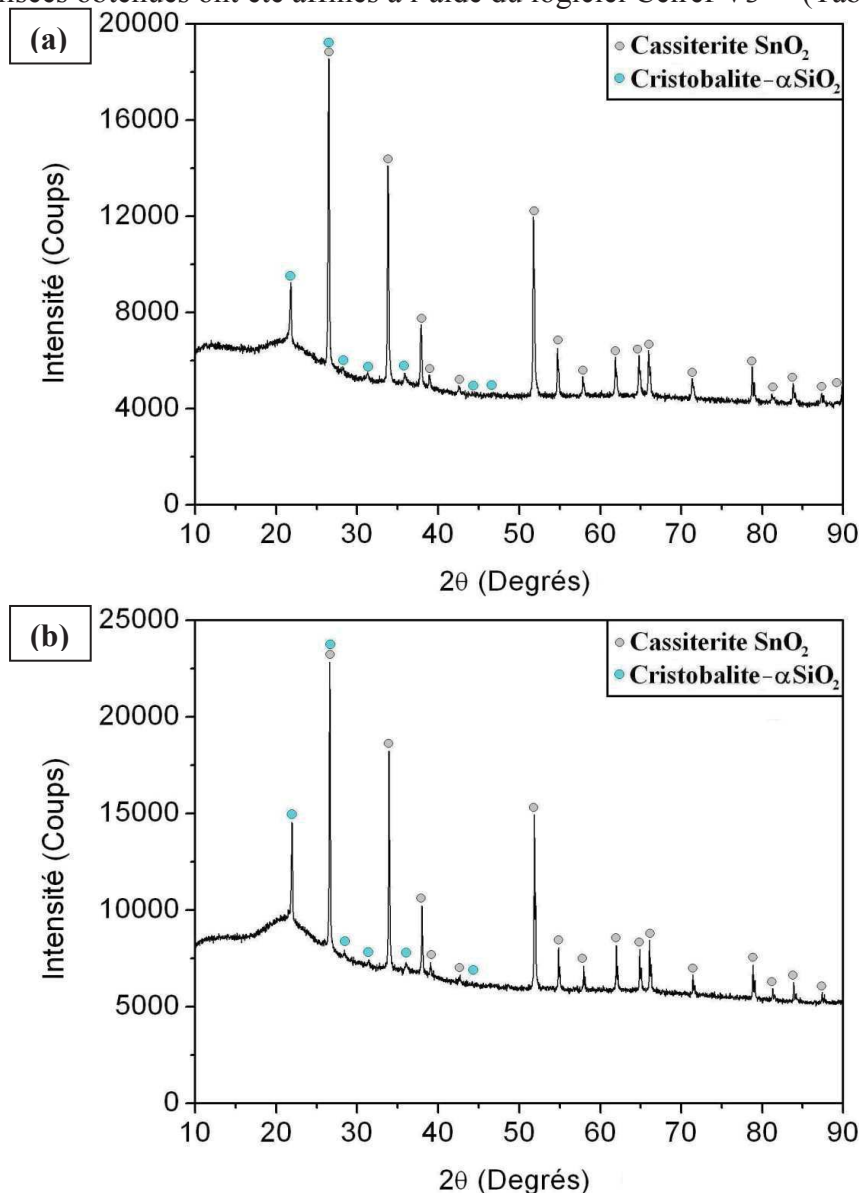


Figure V.5 : Diffractogrammes des corps-mères CM SiGeSn 4-4-2 (a) et CM SiGeSn 4-4-2 bis (b)

Corps-mère	Phase cristalline	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
CM SiGeSn 4-4-2	Rutile	4.732(2)	3.1832(8)	71.29(4)
CM SiGeSn 4-4-2 bis	Rutile	4.731(1)	3.1803(5)	71.18(2)
-	$\text{SnO}_2$ cassitérite (littérature) <sup>208</sup>	4.7382	3.1871	71.552

Tableau V.3 : Paramètres de maille et volume calculé par Celref V3 des phases cristallines ayant pu être affinées présentes dans les corps-mères et comparaison avec les valeurs données dans la littérature, les affinements sont détaillés plus loin (Annexe 3)



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Tout d'abord les phases de type cristobalite n'ont pas pu être affinées car trop peu de pics de diffraction sortent du fond continu, cependant la position des deux premières raies laisse supposer un léger agrandissement des paramètres de maille causé par du germanium substitué au silicium dans le réseau cristallin de la cristobalite. Ensuite on peut voir une légère contraction des paramètres de maille de la phase de type rutile,  $\text{GeO}_2$  est entré dans la structure de la cassitérite formant une solution solide  $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ . La limite de solubilité de  $\text{GeO}_2$  dans  $\text{SnO}_2$  a été établie à 4%<sup>207</sup> avec les paramètres de mailles suivants :  $a = 4.7211 \text{ \AA}$  et  $c = 3.1713 \text{ \AA}$ . A partir du volume de maille des phases cassitérite (de type rutile) on peut en calculer la composition en supposant que ces paramètres varient de manière linéaire avec la composition chimique dans la solution solide  $\text{SnO}_2\text{-GeO}_2$  (Tableau V.4).

Corps-mère	Taux de germanium en substitution (%)	Formule chimique	Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )
CM SiGeSn 4-4-2	1.2(1)	$\text{Sn}_{0.988}\text{Ge}_{0.012}\text{O}_2$	71.29(4)
CM SiGeSn 4-4-2 bis	1.7(1)	$\text{Sn}_{0.983}\text{Ge}_{0.017}\text{O}_2$	71.18(2)
-	4	$\text{Sn}_{0.96}\text{Ge}_{0.04}\text{O}_2$ de type rutile (Littérature) <sup>207</sup>	70.684
-	0	$\text{SnO}_2$ cassitérite (Littérature) <sup>208</sup>	71.552

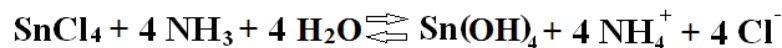
Tableau V.4 : Taux de germanium et formule chimique des les phases de type rutile

Les deux phases de type rutile obtenues possèdent respectivement 1.2% et 1.7% de germanium en substitution sur le site de l'étain.

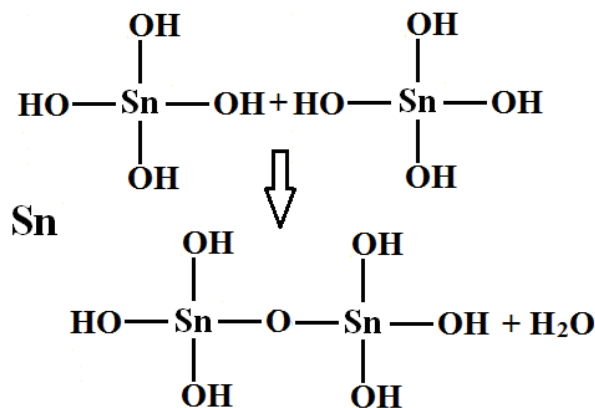
### V.2.1.b. Corps-mères obtenus à partir de gels séchés

Afin d'obtenir des corps-mères très solubles, un autre type de corps-mère a été envisagé par voie sol-gel. La synthèse de ces gels séchés s'inspire de celle de  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  très utilisé dans les synthèses hydrothermales de composés à l'étain pour sa réactivité meilleure que  $\text{SnO}_2$  due à sa grande surface spécifique<sup>209</sup>. Pour ce faire une solution d'ammoniaque 2.5M a été ajoutée à une solution aqueuse de  $\text{SnCl}_4$  1M dans un bain de glace de manière à précipiter très vite  $\text{SnO}_2$  de manière amorphe selon le mécanisme suivant (Figure V.6) :

**Déchloration :**



**Polymérisation :**



**Etc.**

*Figure V.6 : Mécanisme réactionnel de formation de  $\text{SnO}_2$  amorphe*

Le gel est ensuite lavé et centrifugé plusieurs fois afin d'éliminer les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cl}^-$  entraînant une acidification de la solution en milieu hydrothermal et une source possible de corrosion pour l'autoclave. L'efficacité du lavage a été contrôlée en mesurant le pH et la conductivité des solutions de lavage afin d'obtenir un pH inférieur à 7 et une conductivité inférieure à  $50\mu\text{S/cm}$ . Un premier gel a ainsi été formé à partir de  $\text{SnO}_2$  uniquement. Un second reprend les mêmes étapes mais de la silice nanométrique  $\text{SiO}_2$  fumante (un rapport stoechiométrique de 4 : 1 de manière à garder une dominante de silice) est ajoutée au gel  $\text{SnO}_2$  dissous. Les deux gels ( $\text{SnO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  4-1) dissous dans de l'eau distillée avant leur étape de séchage à l'étuve 16h à  $96^\circ\text{C}$ . Les précurseurs utilisés lors de cette synthèse sont de la silice fumante d'une granulométrie de 14nm de chez Sigma-Aldrich d'une pureté de 99.9% ainsi que  $\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O}$  d'une pureté de 98%. Le gel ne contenant que  $\text{SnO}_2$  est presque transparent légèrement grisé et dur tandis que celui contenant également  $\text{SiO}_2$  est blanc complètement opaque et mou, donc moins densifié (Figure V.7). Le rendement de réaction pour les deux gels est faible (de l'ordre de 10%) à cause d'une filtration non adaptée aux nanoparticules.

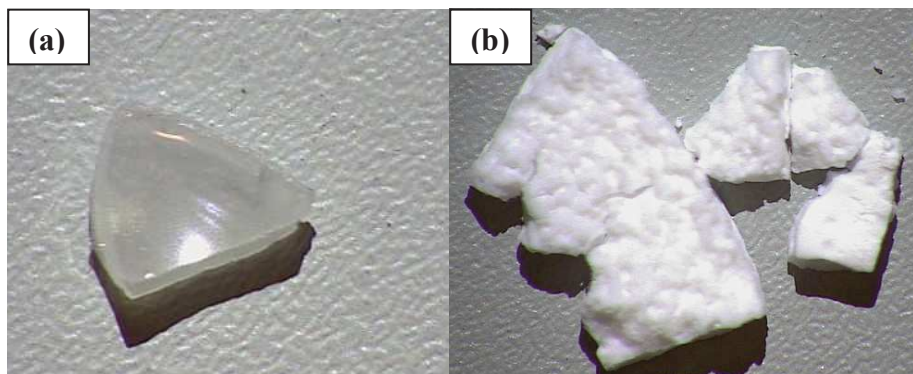


Figure V.7 : Photographie des gels séchés  $\text{SnO}_2$  (a) et  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  4-1 (b)

Ces deux gels ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure V.8).

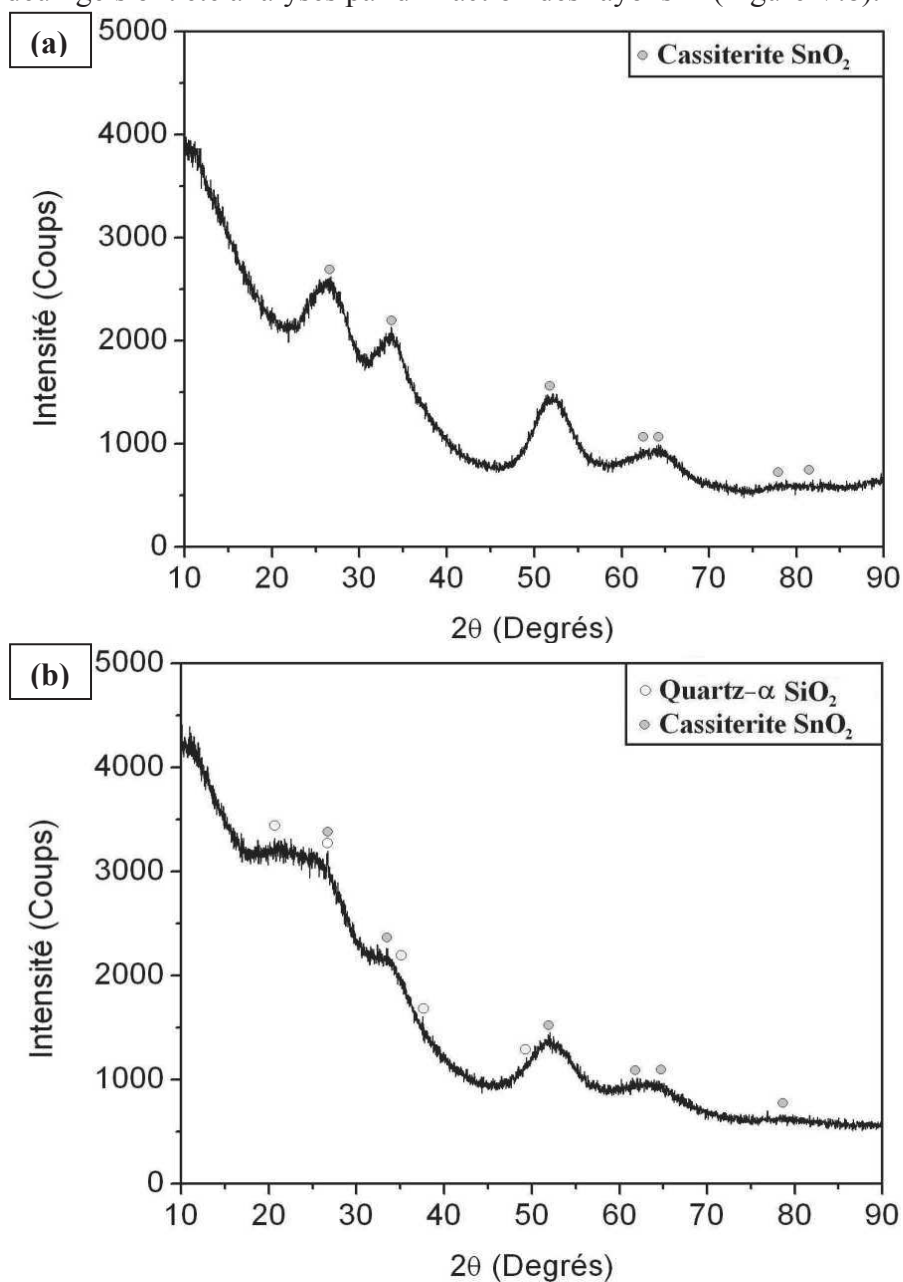


Figure V.8 : Diffractogramme des gels séchés  $\text{SnO}_2$  (a) et  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  4-1 (b)

## CHAPITRE V- CROISSANCE ET ANALYSE DES CRISTAUX DE TYPE QUARTZ- $\alpha$ DANS LE TERNAIRE $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2$

On distingue des pics de diffraction très élargis sur ces deux diffractogrammes correspondant pour  $\text{SnO}_2$  à la cassitérite et pour  $\text{SiO}_2$  au quartz- $\alpha$  (dans le second diffractogramme uniquement). Des pics de diffractions très élargis sont le signe de cristallites de taille nanométrique, donc plus solubles que l'oxyde commercial non nanométrique. Pour essayer d'avoir une idée de la taille des cristallites de  $\text{SnO}_2$ , un diffractogramme de rayons X a été réalisé sur  $\text{SnO}_2$  de type cassitérite nanométrique de chez Nanostructured & Amorphous Materials incorporation d'une granulométrie de 61nm et d'une pureté de 99.5% (Figure V.9).

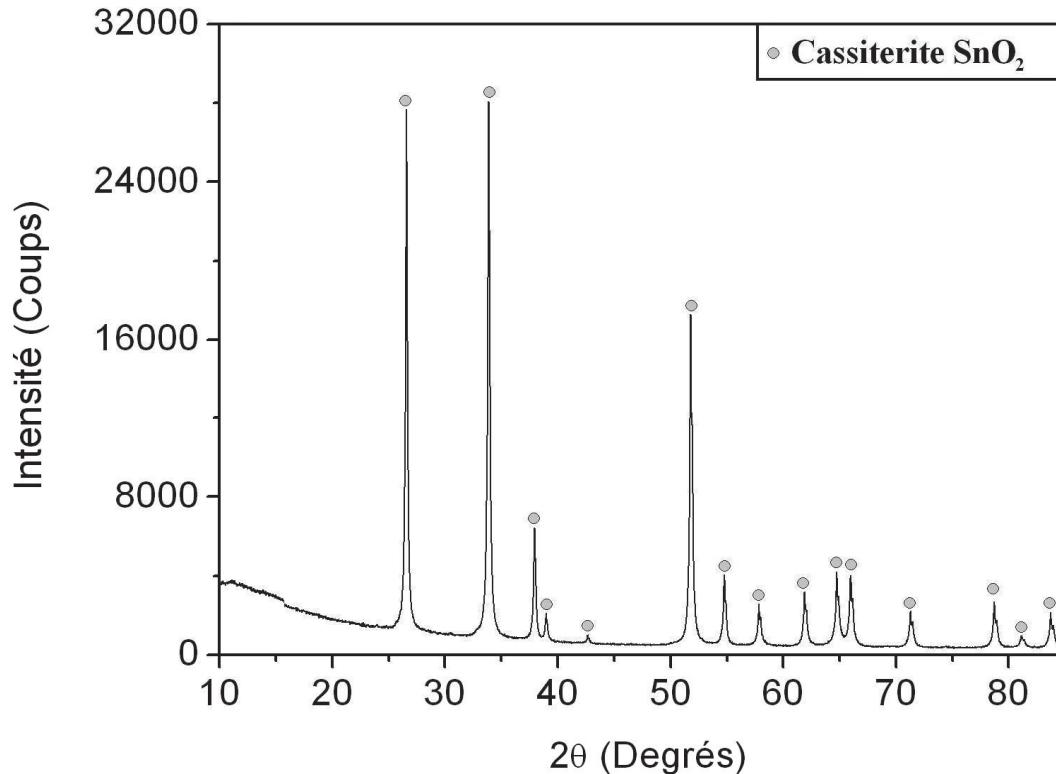


Figure V.9 : Diffractogramme de  $\text{SnO}_2$  nanométrique (61nm) de type cassitérite

Ici les pics de diffraction, bien qu'élargis le sont nettement moins que dans le gel obtenu lors de ce travail. Ces deux gels possèdent donc des cristallites de taille très inférieure à 61nm. On peut estimer cette taille grâce à la formule de Scherrer<sup>210</sup> :

$$H = \frac{k \cdot \lambda}{L \cos \theta}$$

Avec :

H : Elargissement du pic de diffraction en radians (ici on prend sa largeur à mi-hauteur)

k : Facteur de forme ( $k = 0.89$  lorsque l'on prend la largeur à mi hauteur du pic de diffraction)

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

L : Taille des cristallites en nm

$\theta$  : Position angulaire du pic de diffraction en radians

En se basant sur la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction situé vers  $52^\circ$  (en  $2\theta$ ) obtenue avec le programme WinplotR, on peut calculer la taille des cristallites de  $\text{SnO}_2$  composant ces deux gels (Tableau V.5).

Gel	Gel $\text{SnO}_2$	Gel $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ 4-1
$\lambda$ (nm)	0.15406(2)	0.15406(2)
H (rad)	0.083(1)	0.094(1)
$\cos\theta$	0.615(1)	0.614(1)
L (nm)	2.8(1)	2.4(1)

*Tableau V.5 : Paramètres nécessaires au calcul de la taille des cristallites de la phase de type cassitérite par la formule de Scherrer*

### V.2.2. Cycles de croissance

$\text{SnO}_2$  est une espèce amphotère qui se dissout sous forme de complexes hydroxylés  $\text{Sn}(\text{OH})_x^{4-x}$  dont la solubilité en milieu basique est maximale pour un pH de 11.7, au-delà on forme un stannate de sodium<sup>211</sup>  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$  ( $R\bar{3}$ ,  $a = 5.951\text{\AA}$   $c = 14.191\text{\AA}$ )<sup>212</sup>. Cependant en milieu hydrothermal à haute pression et haute température la solubilité n'est pas forcément la même. Différents cycles de croissance ont été réalisés, tout d'abord à partir du corps-mère obtenu par la fusion CM SiGeSn 4-4-2 bis puis à partir d'un mélange biphasé de  $\text{SiO}_2$  quartz- $\alpha$  et  $\text{SnO}_2$  cassitérite (Tableau V.6). Aucune synthèse n'a pu être réalisée à ce jour à partir des gels séchés à cause de problèmes techniques sur les deux autoclaves.

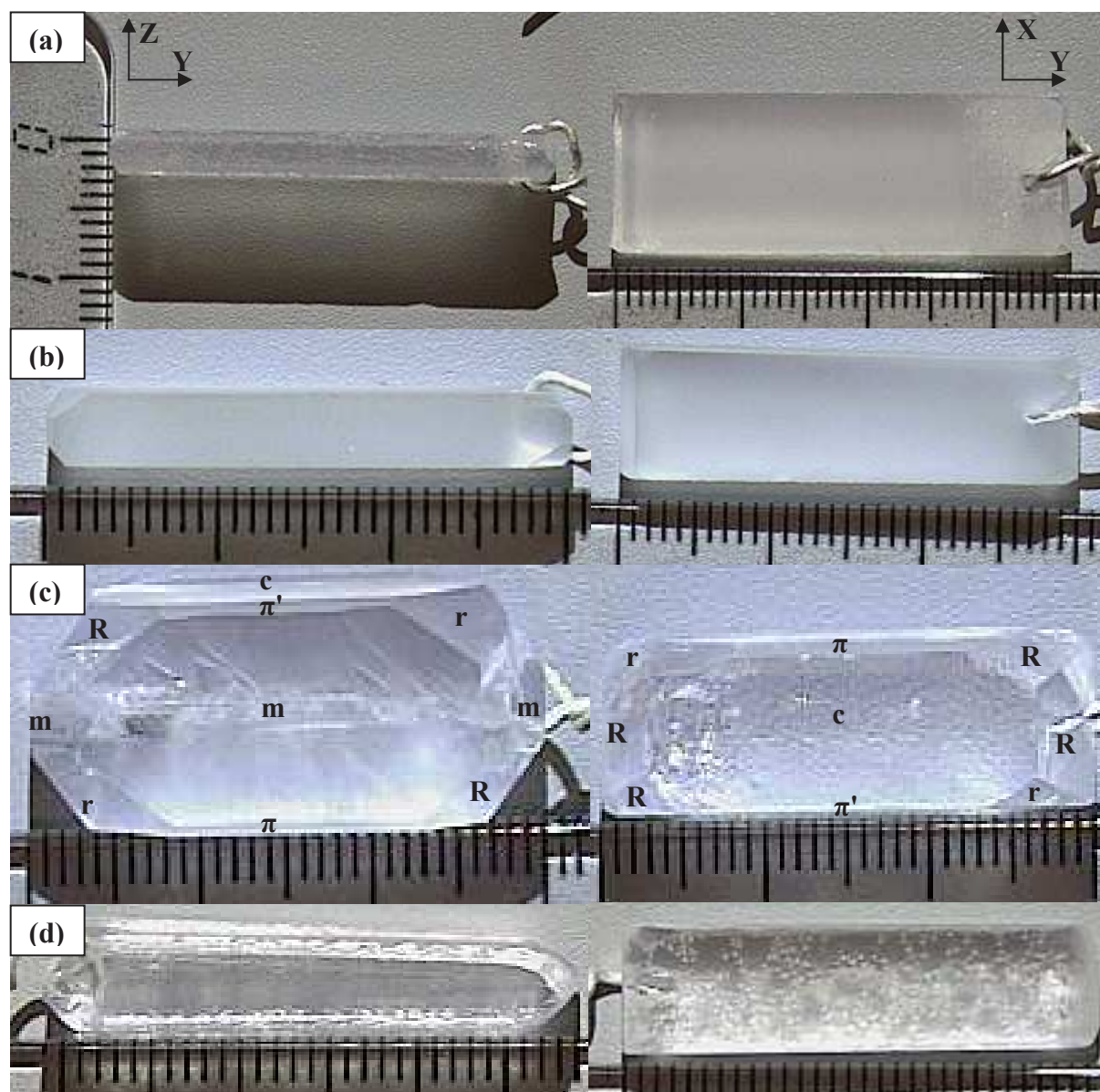
**CHAPITRE V- CROISSANCE ET ANALYSE DES CRISTAUX DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LE TERNAIRE  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2$**

Cycle	Solvant	Corps-mère	P (bar)	T <sub>diss</sub> (°C)	T <sub>cr</sub> (°C)	$\Delta T$ (°C)	Durée (j)	Croissance sur Z (mm)	V <sub>cr</sub> sur Z ( $\mu\text{m}/\text{jour}$ )
SiGeSn1	NaOH 0.1M	CM SiGeSn 4-4-2 bis	1200	515	485	30	6	1.71	122.1
SiSn1	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.5M	$\text{SiO}_2$ quartz (80%) + $\text{SnO}_2$ (20%)	925	427	405	25	7	2.65	189.3
SiSn2	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.25M	$\text{SiO}_2$ quartz (80%) + $\text{SnO}_2$ (20%)	1550	432	410	22	12	9.78	407.5
SiSn3	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.2M	$\text{SiO}_2$ quartz (60%) + $\text{SnO}_2$ (40%)	1350	459	434	25	12	3.92	163.3
SiSn4	NaOH 0.8M	$\text{SiO}_2$ quartz (80%) + Gel seché $\text{SnO}_2$ (20%)	950	508	482	26	10	0	0

*Tableau V.6 : Paramètres de croissance : solvant, corps-mère, pression, température de dissolution, température de croissance, gradient de température, durée, croissance totale selon Z et vitesse de croissance par face selon Z*

Les quatre premiers cycles de croissance ont conduit à l'obtention d'un cristal alors que le germe s'est dissous dans la dernière, probablement à cause d'un germe trop fin comparé à la haute teneur en soude présente dans l'autoclave (Figure V.10). Le premier cristal (issu du cycle de croissance SiGeSn1) a poussé lentement en comparaison des suivants, ce qui s'explique par la nature du corps-mère de type vitrocéramique, difficile à solubiliser. Les croissances suivantes ont vu le quartz du corps-mère se solubiliser très bien en milieu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et les conditions de croissance ont permis à ces cristaux de pousser vite, voire très vite ( $407.5\mu\text{m}/\text{j}$  sur chaque face pour le cristal issu du cycle de croissance SiSn2). On peut remarquer que les cristaux ayant poussé dans  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ont une surface légèrement trouble en comparaison de ceux ayant poussé dans NaOH (dans ce chapitre et les précédents). Ceci s'explique par la plus grande solubilité du quartz dans  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que dans NaOH comme expliqué dans le chapitre III. En effet lors du refroidissement une fois que la croissance cristalline s'est arrêtée, la surface du cristal subit une très légère attaque chimique de la part du solvant laissant cet aspect trouble. L'intérieur des cristaux en comparaison est très transparent, signe macroscopique d'une bonne qualité optique.





*Figure V.10: Photographies des cristaux provenant des croissances SiGeSn1 (a), SiSn1 (b) et SiSn2 (c) et SiSn3(d) selon l'axe X et selon l'axe Z avec la dénomination des faces pour SiSn2 (les faces  $\pi$  et  $\pi'$  ont été dénommées arbitrairement ne sachant pas si le cristal est de type gauche ou droit)*

### V.2.3. Analyse des nouveaux composés cristallins formés lors des croissances cristallines

Lors de ces croissances cristallines des précipités inconnus se sont formés au sein du corps-mère restant ou sur les parois de l'autoclave qui n'ont pas pu être identifiés par diffraction des rayons X (Figure V.11).

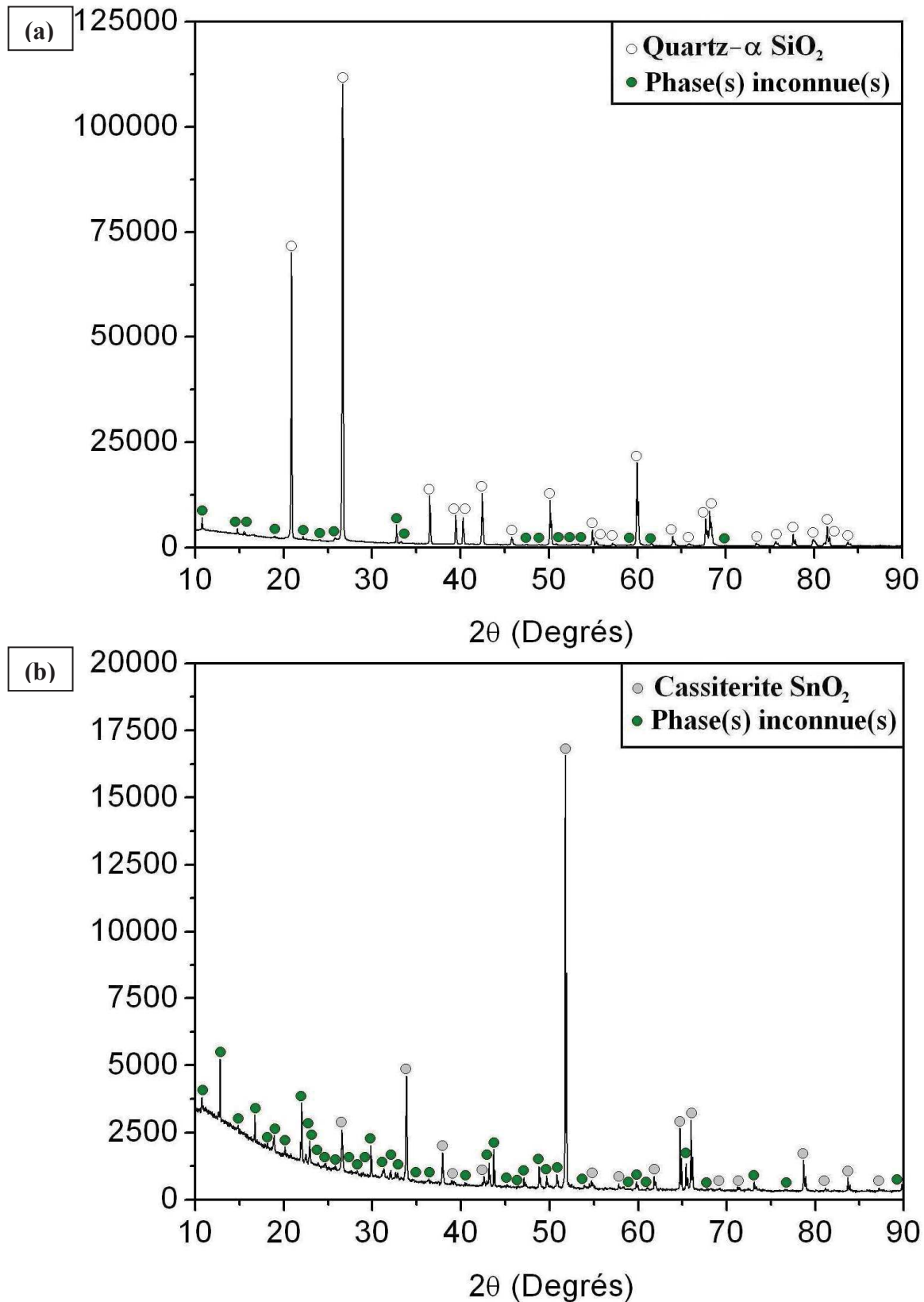
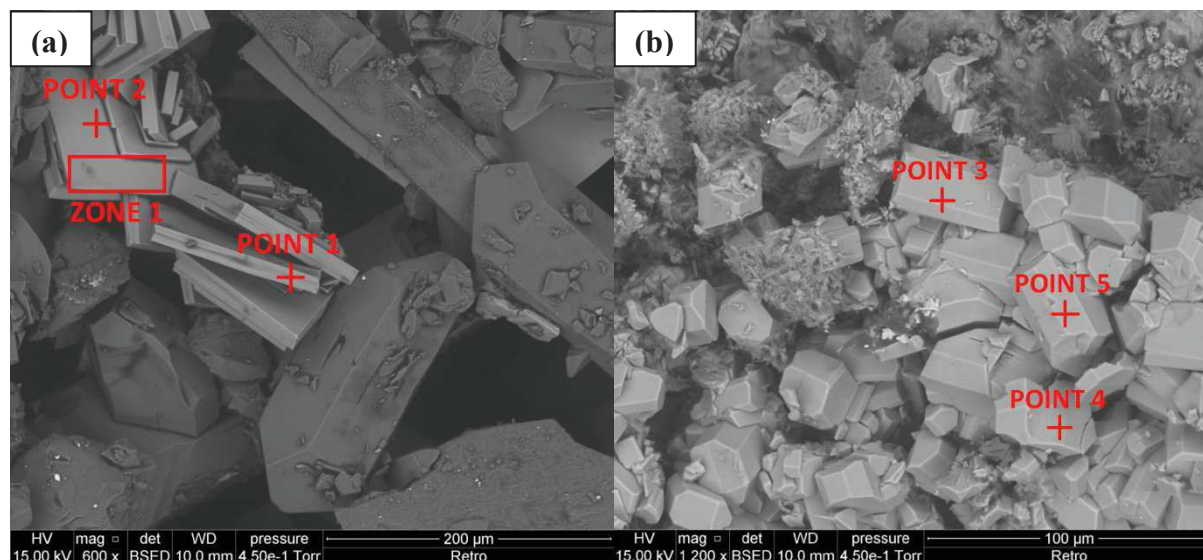


Figure V.11 : Diffractogrammes des dépôts cristallins formés en partie haute de l'autoclave durant le cycle de croissance  $\text{SiSn3}$  (a) et des résidus de corps-mère du cycle de croissance  $\text{SiSn4}$  (b)

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Sur le premier diffractogramme on identifie des dépôts de quartz, comme observés auparavant sur les parois de l'autoclave au cours d'un grand nombre de croissances hydrothermales mais aussi une phase qui n'a pas pu être identifiée. Sur le second diffractogramme les résidus de corps-mère contiennent de la cassitérite, précurseur source d'étain mais aussi une ou plusieurs phases minoritaires. Certains de ces cristaux ont pu être observés en microscopie électronique à balayage (Figure V.12).



*Figure V.12 : Image MEB rétrodiffusée des dépôts cristallins formés en partie haute de l'autoclave durant le cycle de croissance SiSn3 (a) et des résidus de corps-mère du cycle de croissance SiSn4 (b)*

Les cristaux non identifiés sont les plaquettes claires pour le cycle de croissance SiSn3 et des polygones clairs pour le cycle de croissance SiSn4. Ces cristaux contiennent très probablement de l'étain car leur teinte est plus claire que les cristaux de quartz bien visibles pour les dépôts de la croissance SiSn3. Des mesures EDX ont été réalisées sur ces deux types de cristaux afin d'en déterminer la composition (Tableau V.7).

**CHAPITRE V- CROISSANCE ET ANALYSE DES CRISTAUX DE TYPE QUARTZ- $\alpha$   
DANS LE TERNAIRE  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2$**

Echantillon	Mesure	Si	Na	Sn	O
Dépôts cycle de croissance SiSn3	Point 1	22.61(1)	6.76(1)	4.75(1)	65.88(1)
	Point 2	24.09(1)	6.22(1)	4.80(1)	64.89(1)
	Zone 1	21.22(1)	9.28(1)	4.11(1)	65.39(1)
	Moyenne	23(1)	7(2)	4.5(3)	65.4(5)
Résidus de corps-mère cycle de croissance SiSn4	Point 3	19.43(1)	11.38(1)	6.46(1)	62.73(1)
	Point 4	17.92(1)	11.63(1)	5.95(1)	64.50(1)
	Point 5	18.24(1)	11.58(1)	6.06(1)	64.12(1)
	Moyenne	18.5(9)	11.5(1)	6.2(3)	63(1)

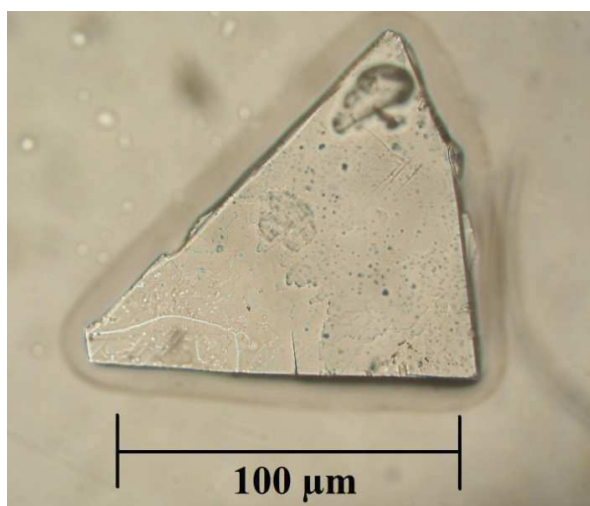
*Tableau V.7 : Analyses EDX des zones et points repérés au MEB en % atomiques*

Les résultats permettent de proposer les compositions chimiques suivantes :

-Dépôts croissance du cycle SiSn3 :  $\text{Na}_2\text{Si}_5\text{SnO}_{13}$

-Résidus de corps-mère du cycle de croissance SiSn4:  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{SnO}_{11}$

Si l'on suppose que le silicium et l'étain ne se sont pas réduits, les oxygènes surnuméraires pourraient être compensés pour conserver l'équilibre des charges. Les résidus de corps-mère obtenus lors de la croissance SiSn4 gagnent ainsi 4 atomes d'hydrogène dans leur structure, leur formule brute devient alors  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{Si}_3\text{SnO}_{11}$ . Un monocristal provenant des dépôts obtenus lors du cycle SiSn3 a été séparé afin d'être caractérisé (Figure V.13), pour le cycle SiSn4 il a été techniquement impossible d'isoler un monocristal.



*Figure V.13 : Photographie effectuée sous microscope optique du monocristal provenant des dépôts obtenus lors du cycle de croissance SiSn3*

Ce cristal possède une morphologie de plaquette (comme observé au microscope électronique à balayage) avec l'un des angles brisé ce qui explique son aspect triangulaire. Celui-ci a été analysé par diffraction des rayons X sur monocristal, ses paramètres de maille ont pu être déduits de la position des tâches de diffraction (Tableau V.8)

Groupe d'espace	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$Pbcn$	8.7892(3)	7.4533(2)	16.4801(4)	1079.58(3)

*Tableau V.8 : Groupe d'espace paramètres de maille, volume et du monocristal provenant des dépôts provenant du cycle de croissance de SiSn3*

Les modules des facteurs de structure ont été obtenus à partir des intensités de diffraction en appliquant les corrections nécessaires. La phase des ces modules a été ajoutée à l'aide du logiciel Superflip grâce à la théorie de « charge flipping »<sup>137</sup>. L'analyse des phases des facteurs de structure obtenues a permis de trouver le groupe d'espace correspondant à la structure cristalline ( $Pbcn$ ). Une carte de densité électronique a été calculée par transformée de Fourier permettant de trouver les positions cristallographiques de tous les atomes sauf des éventuels atomes d'hydrogène, invisibles aux rayons X. Les positions atomiques ont été affinées grâce au logiciel Crystals<sup>138</sup> par la méthode des moindres carrés non linéaire. La formule chimique suggérée par dosage EDX était Na<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>SnO<sub>13</sub>, après affinement il semblerait que ce soit plutôt Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>SnO<sub>13</sub><sup>4-</sup>. Pour respecter l'électro-neutralité, quatre atomes d'hydrogène ont été introduits dans la structure. La formule chimique de ce composé est donc Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>SnO<sub>13</sub>.



La valeur élevée du paramètre de déplacement atomique de l'atome O7 (Annexe 4) est une indication de la présence d'un ou deux atomes d'hydrogène dans son voisinage. En observant l'environnement autour de cet atome d'oxygène pontant les atomes de sodium, deux atomes d'hydrogène ont été placés pour être en accord avec un environnement tétraédrique autour de cet atome. L'affinement a à nouveau été réalisé avec ces atomes d'hydrogène qui ont été traités en « riding motion ».

La structure finale a pu ensuite être représentée grâce au logiciel Vesta<sup>213</sup> (Figure V.14). Les positions atomiques, les paramètres de déplacement atomiques anisotropes ont été affinés permettant de calculer les distances et angles interatomiques (Annexe 4).

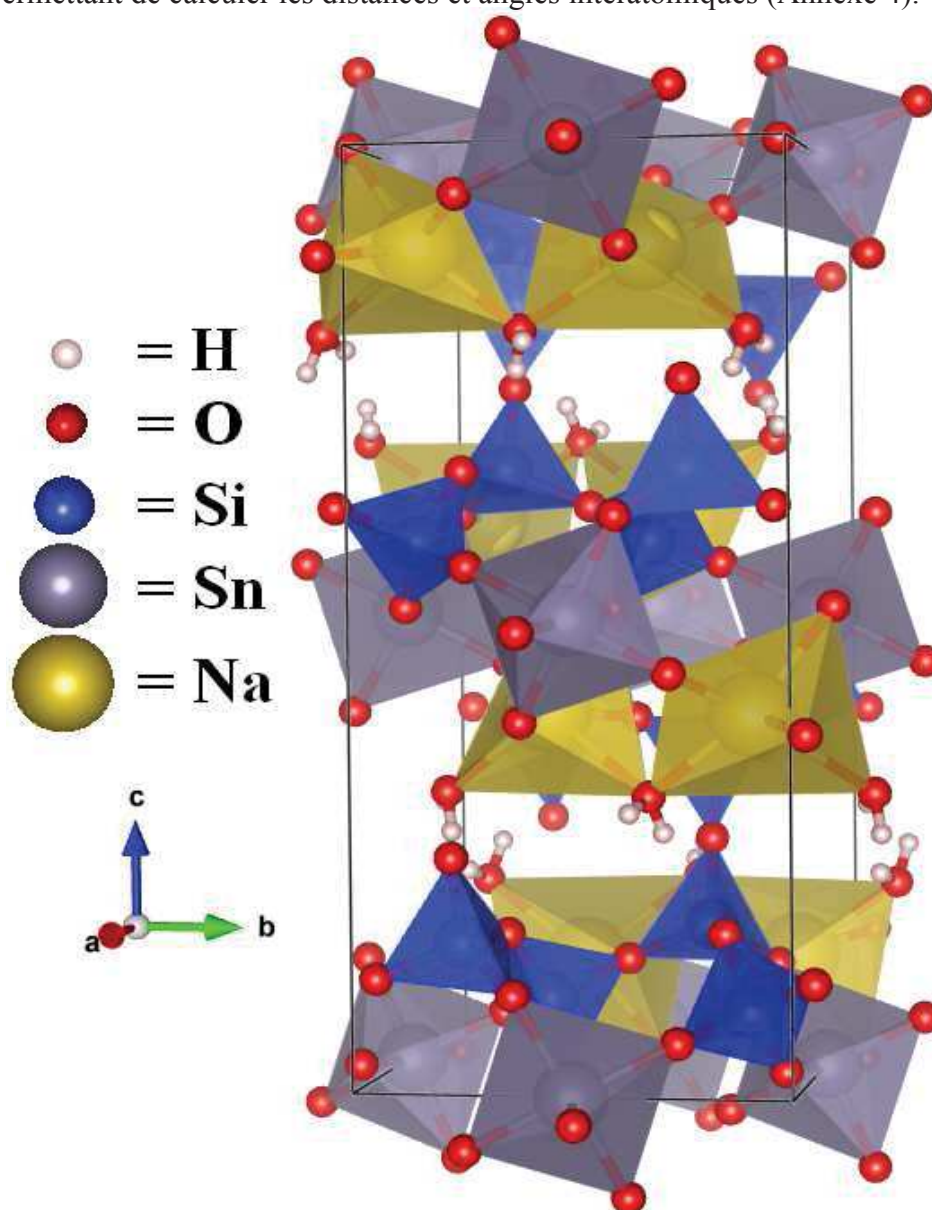


Figure V.14 : Représentation de la maille élémentaire en perspective proche de la direction  $[100]$



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

Cette structure est composée de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  enroulés en hélice, de couches d'octaèdres  $\text{SnO}_6$  et de couches d'octaèdres déformés  $\text{NaO}_6$  empilées alternativement. Ces polyèdres dont le cation se situe au centre se lient grâce à leurs atomes d'oxygène situés sur leurs sommets. Les deux hélices de silicates sont chacune enroulées dans un sens opposé relativement au centre de symétrie. Des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  pontent les cations sodium de la même manière que dans la structure du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) où les molécules d'eau pontent les cations calcium<sup>225</sup>. D'autres stannos-silicates du même type existent déjà :

$\text{Na}_8\text{SnSi}_6\text{O}_{18}$ <sup>214-215</sup>,  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>216</sup>,  $\text{Na}_2\text{Sn}_{1.38}\text{Si}_{2.05}\text{O}_{7.86} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>217</sup>,  $\text{Na}_4\text{SnSi}_4\text{O}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ <sup>218</sup>,  $\text{Na}_4\text{SnSi}_5\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ <sup>218</sup>,  $\text{Na}_8\text{Sn}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{34} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ <sup>218</sup> etc.

Pour la plupart de ces composés les structures sont données sans la position exacte des atomes d'hydrogène. Cette position précise ne peut être déterminée que par diffraction des neutrons ou par calculs DFT.

Ces bandes de vibrations -OH apparaissent dans les spectres IR et Raman sur une gamme qui peut s'étendre de  $3100\text{cm}^{-1}$  à  $3700\text{cm}^{-1}$ . L'intérêt d'effectuer ces deux types de spectroscopies complémentaires est d'avoir une information sur la symétrie. En effet, pour une structure non-centro-symétrique les bandes de vibration apparaissent à la même position, ce qui n'est pas le cas dans une structure centro-symétrique car les modes de vibration ne peuvent pas y être actifs en infrarouge et en Raman simultanément. Le monocristal a donc été d'abord analysé par spectroscopie Raman (Figure V.15).

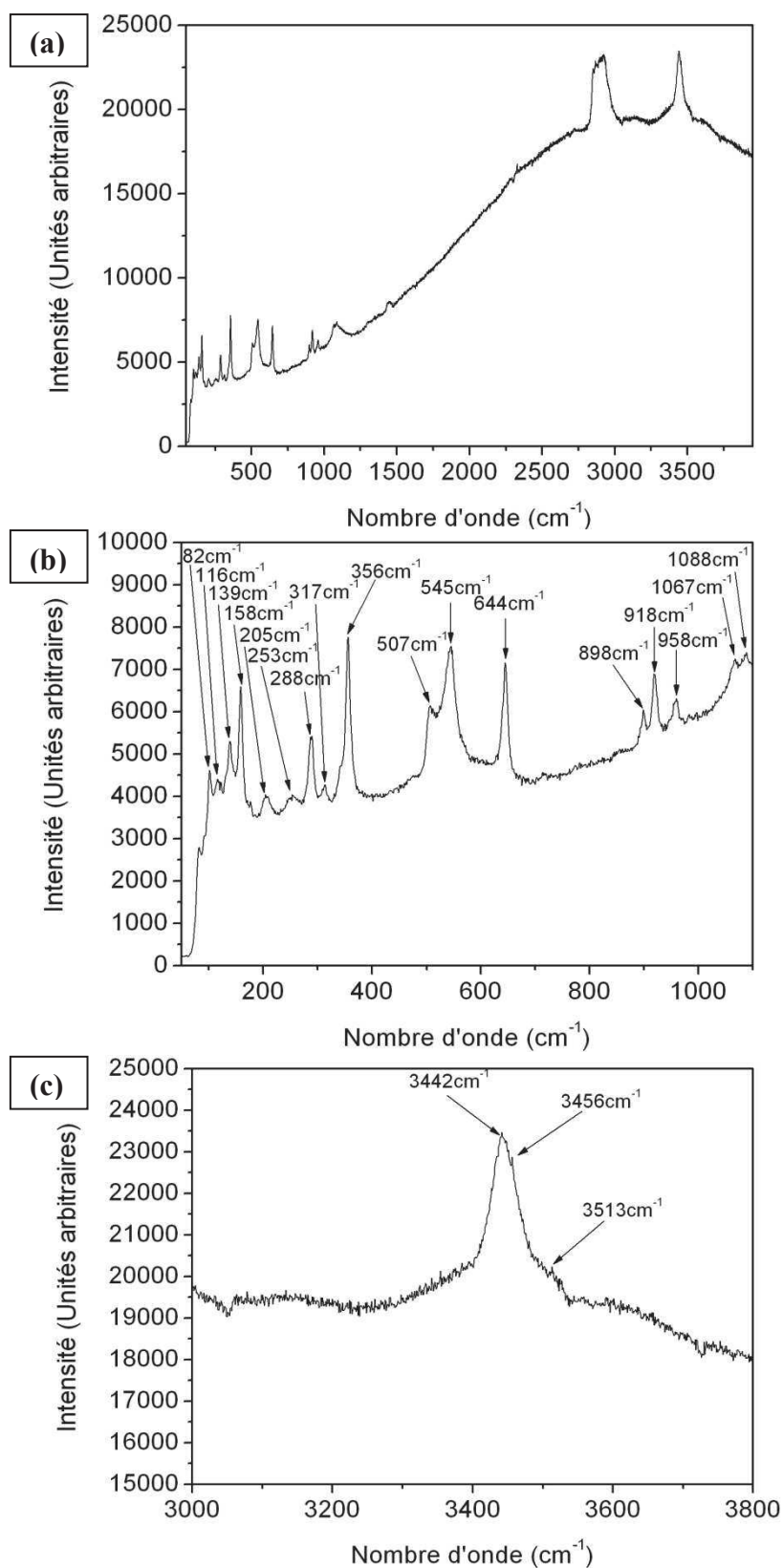


Figure V.15 : Spectre Raman obtenu avec le laser bleu ( $\lambda = 473\text{nm}$ ) du monocristal provenant des dépôts provenant du cycle de croissance  $\text{SiSn3}$  (a) puis zoom sur les sur fréquences allant de 50 à  $1100\text{cm}^{-1}$  (b) et sur fréquences allant de 3000 à  $3800\text{cm}^{-1}$  (c)

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Sur le spectre Raman on peut constater de la fluorescence, en effet la ligne de base augmente de  $50\text{cm}^{-1}$  à  $3000\text{cm}^{-1}$ . De nombreux modes sont présents sur la partie basse du spectre de  $50\text{cm}^{-1}$  à  $1100\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibration du réseau inorganique massif. On peut voir des vibrations s'étalant de  $2847\text{cm}^{-1}$  à  $2923\text{cm}^{-1}$ , celles-ci correspondent à des vibrations C-H qui semblent provenir de l'huile organique qui a permis le tri des cristaux sous loupe binoculaire, ils n'appartiennent pas à ce composé qui est purement inorganique. Les vibrations situées de  $3442\text{cm}^{-1}$  à  $3513\text{cm}^{-1}$  correspondent aux groupements –OH présents dans la structure. L'ensemble de ce massif ressemble beaucoup à celui présent sur le spectre Raman du gypse<sup>225</sup> comprenant des molécules d'eau pontant des cations  $\text{Ca}^{2+}$ . Cependant, selon la nature du cation, la position de la bande varie légèrement avec la force de la liaison. Ce cristal a ensuite été analysé par spectroscopie infrarouge en utilisant le mode ARO (Figure V.16) afin de voir la position des bandes caractéristiques des groupements –OH.

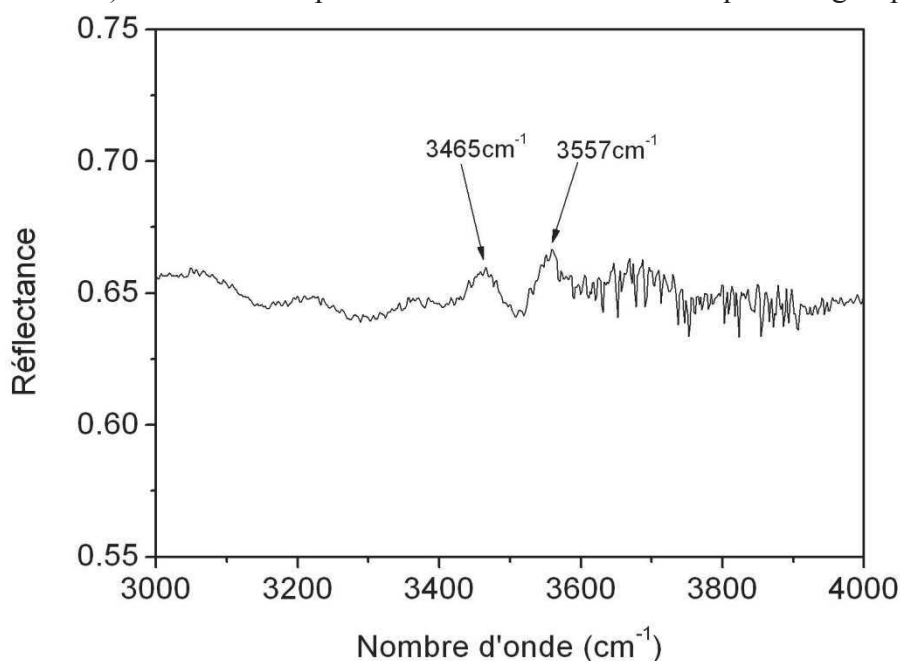
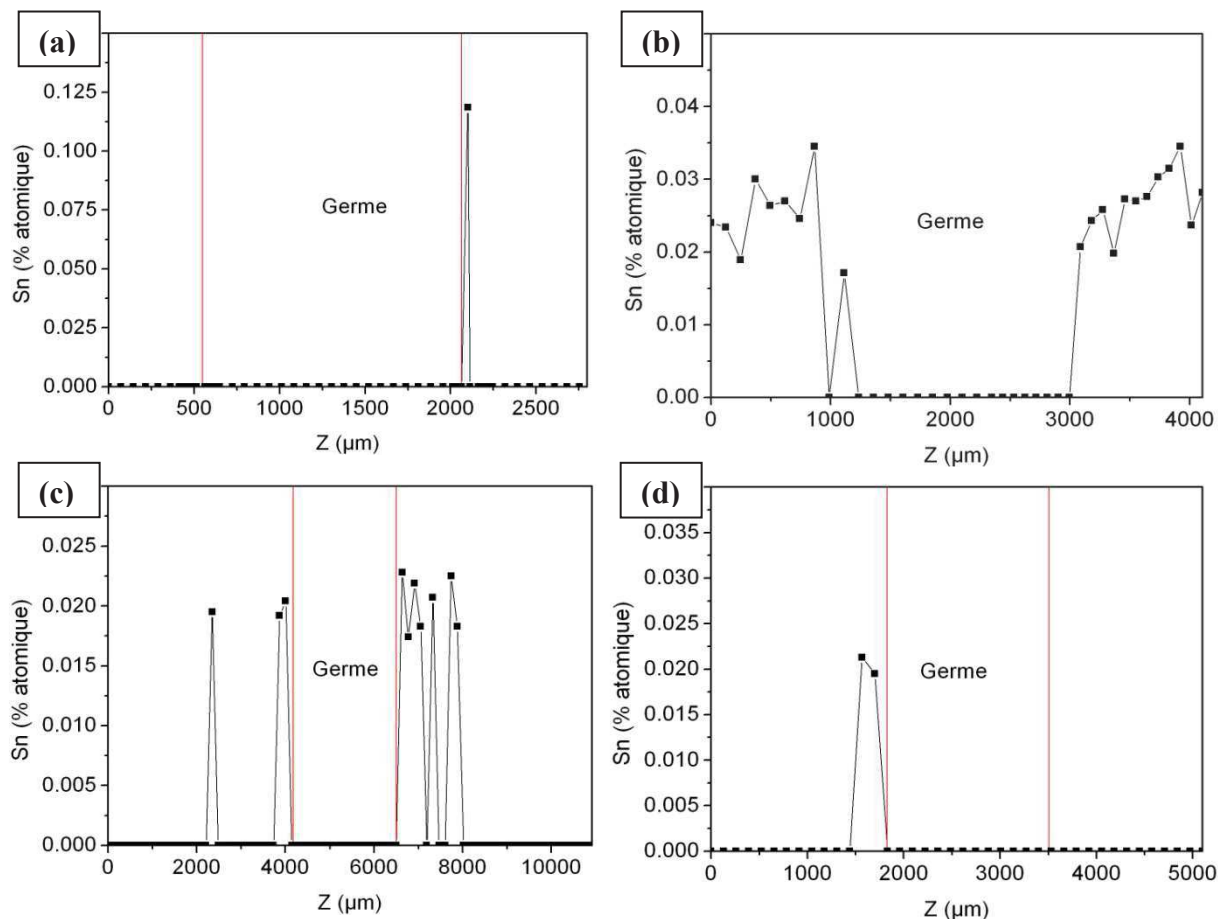


Figure V.16 : Spectre Infrarouge ARO du monocristal provenant des dépôts provenant du cycle de croissance  $\text{SiSn3}$

Sur le spectre infrarouge ARO du monocristal de  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{SnO}_{11}(\text{H}_2\text{O})_2$  on observe les bandes de vibration correspondant aux groupements –OH, ceux-ci ne vibrent pas à la même fréquence qu'en spectroscopie Raman, signe d'une structure centro-symétrique telle que celle trouvée lors de l'affinement des données de diffraction des rayons X sur monocristal ( $Pbcn$ ). Ces bandes de vibration sont situées dans la même gamme de fréquence que celles correspondant aux groupements –OH de la structure gypse observés en infrarouge en réflectance totale atténuée<sup>226</sup>.

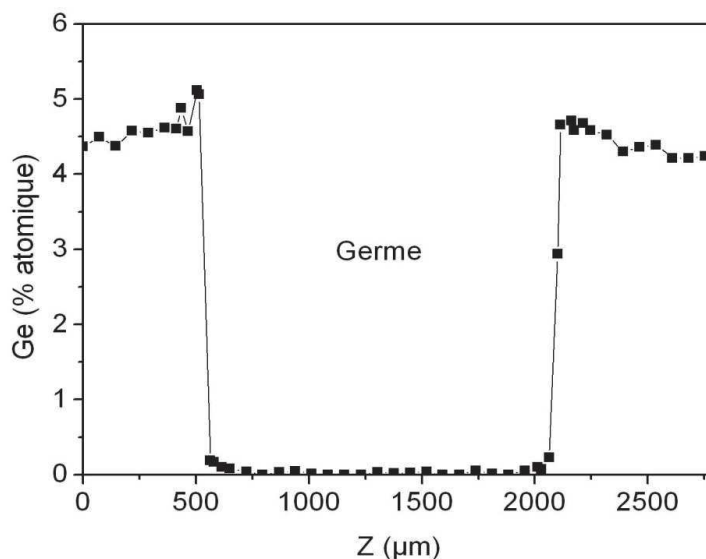
#### V.2.4. Analyse des cristaux

Les cristaux provenant des croissances  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SnO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  ont ensuite été analysés par cartographie EPMA suivant la direction Z (Figure V.17).



*Figure V.17 : Cartographie EPMA de la teneur en étain des cristaux issus des croissances  $\text{SiGeSn1}$  (a),  $\text{SiSn1}$  (b) et  $\text{SiSn2}$  (c) et  $\text{SiSn3}$  (d) pour les cristaux avec un profil non symétrique, le germe est délimité en rouge*

Comme on peut le voir sur ces profils EPMA très peu d'étain est entré dans les cristaux. Pour le cycle de croissance  $\text{SiSn1}$  bien que la teneur moyenne ne soit que de 0.03% d'étain en substitution sur le site du silicium le résultat est prometteur car la teneur est à peu près stable de part et d'autre du germe cristallin de  $\text{SiO}_2$  pur. Pour le cristal issu du cycle de croissance  $\text{SiGeSn1}$  0.125% d'étain sont entrés mais la teneur n'est pas restée stable. Ceci peut s'expliquer par une légère inclusion de  $\text{SnO}_2$  piégée à la reprise de croissance, la zone à 2200μm correspond à la reprise de croissance entre le germe cristallin de  $\text{SiO}_2$  pur et la zone épitaxiée contenant du germanium (Figure V.18).



*Figure V.18 : Cartographie EPMA de la teneur en germanium dans le cristal issu de la croissance SiGeSnI*

Les conditions de croissance cristalline ayant permis l'obtention de cristaux de 0.6% à 1% de  $\text{SnO}_2$ <sup>20-21</sup> n'ont pas pu être reproduite car les autoclaves du laboratoire ne permettent pas un gradient de température supérieur à 30°C. En comparant les conditions de croissance aux teneurs en étain on peut remarquer que la concentration du solvant est proportionnelle à la teneur obtenue, ainsi en milieu très alcalin la solubilité de  $\text{SnO}_2$  devrait être supérieure. Ainsi bien que peu d'étain soit entré dans ces cristaux les perspectives restent intéressantes. Pour améliorer la solubilité de  $\text{Sn}^{4+}$ , nous envisageons d'utiliser les corps-mères de type gels séchés qui devraient se dissoudre bien mieux que la cassitérite ou alors un sel d'étain comme  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ . La solution de croissance est aussi un facteur à étudier en plus des paramètres thermodynamiques afin de trouver les conditions optimales de croissance permettant d'incorporer un maximum d'étain dans le cristal.

### **Conclusions du chapitre V**

Des calculs théoriques de DFT ont montré l'intérêt d'utiliser l'étain en substitution du silicium dans le réseau cristallin du quartz. La substitution de 20% du silicium par de l'étain dans le réseau cristallin dans le quartz devrait permettre de doubler le coefficient piézoélectrique  $d_{11}$  du quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$ , atteignant ainsi la valeur du coefficient  $d_{11}$  du quartz- $\alpha$   $\text{GeO}_2$  pur<sup>219</sup>. L'effet d'augmentation des propriétés piézoélectriques par substitution d'un cation plus volumineux que le silicium est quatre fois plus efficace dans le cas de l'étain que dans celui du germanium.

Plusieurs types de corps-mères ont été synthétisés, certains par la fusion utilisant  $\text{GeO}_2$  liquide pour dissoudre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ . Les composés obtenus sont sous forme de vitrocéramiques sensiblement identiques à ceux obtenus dans les chapitres III et IV. Des corps-mères composés de  $\text{SnO}_2$  pur et de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  formés par séchage de gels amorphes, devraient se dissoudre plus facilement en milieu hydrothermal.

Plusieurs croissances cristallines hydrothermales par épitaxie ont été réalisées, les résidus analysés par MEB et EDX ainsi que par diffraction des rayons X, les cristaux obtenus ont été analysés par EPMA. Lors des croissances cristallines dans le binaire  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ , des cristaux d'une nouvelle phase cristalline de type hydroxy-stanno-silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{SnO}_{11}(\text{H}_2\text{O})_2$ ) se sont formés et leur structure a pu être affinée par diffraction des rayons X sur monocristal. Des mesures de spectroscopie Raman et infrarouge en mode ARO ont permis de montrer que cette structure est centro-symétrique. Cette structure appartient au groupe d'espace  $Pbcn$  et possède les paramètres de maille suivants :  $a = 8.7892(3)\text{\AA}$ ,  $b = 7.4533(2)\text{\AA}$ ,  $c = 16.4801(4)\text{\AA}$  et un volume de  $1073.58(3)\text{\AA}^3$ . La présence de ce composé cristallisé en zone de croissance de l'autoclave est importante, elle démontre que l'on peut obtenir un composé mixte contenant les cations  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ , cependant ici l'étain est en coordinence 6 contrairement à celui dans la structure quartz qui est en coordinence 4.

Quatre cristaux centimétriques ont été obtenus, un à partir d'un corps-mère issu de la fusion contenant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ , et trois à partir d'un mélange biphasé de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ . Très peu d'étain est entré dans la structure cristalline du quartz (0.03% maximum) cependant dans l'un des cristaux le profil EPMA montre une teneur homogène et symétrique de part et d'autre du germe, ce qui est une bonne piste pour obtenir des cristaux de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ .





---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---



## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Durant ce travail de thèse des cristaux centimétriques de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  ont été obtenus par voie hydrothermale par épitaxie sur des germes de quartz  $\text{SiO}_2$ . Ces croissances ont nécessité l'emploi d'autoclaves ayant des volumes de 300mL et de 100mL qui résistent respectivement à des pressions de 1500bar et 3000bar pour des températures maximales de 500°C. Un grand nombre de croissances cristallines ont été effectuées, les précipités cristallins obtenus en partie haute de l'autoclave et les résidus de corps-mères ont été analysés par MEB et EDX ainsi que par diffraction des rayons X sur poudre afin de comprendre l'influence de différents paramètres (T, P, nature et concentration du solvant, corps-mère) sur la croissance cristalline. Les cristaux obtenus ont ensuite été analysés par EPMA afin d'en obtenir une cartographie de la teneur en germanium suivant la direction de croissance Z. L'emploi de hautes températures de croissance (450°C à 500°C) sous hautes pressions (2000bar à 2800bar) a permis d'obtenir une teneur maximale en germanium dans les cristaux (7.5% en plateau) mais aussi de garantir une faible concentration en groupements -OH néfastes pour la piézoélectricité, mesurée par spectroscopie d'absorption infrarouge en transmission en calculant le coefficient d'absorption à  $3500\text{cm}^{-1}$ . En ce qui concerne le solvant de croissance, la soude 0.05M a été choisie car elle permet une bonne dissolution du corps-mère tout en évitant la précipitation de germanates de sodium.

Les mesures piézoélectriques sur des lames monocristallines métallisées ont démontré une meilleure tenue à la température après recuits successifs pour le matériau enrichi à 2.5% de germanium. Le matériau enrichi en germanium conserve un signal piézoélectrique observable pour une température supérieure de 90°C à la référence quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  pure. Des mesures d'optique non-linéaire ont été réalisées sur des lames orientées dans la direction [001] vérifiée par la méthode de diffraction monocristalline des rayons X en chambre de Laue. L'expérience des franges de maker a montré que les cristaux enrichis en germanium possèdent de plus forts coefficients  $\chi_{11}^{(2)}$  que le quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  pur (0.67pm/V). Le cristal enrichi à 2.3% de germanium possède un coefficient  $\chi_{11}^{(2)}$  de 1.3pm/V et celui enrichi à 2.8% de germanium un coefficient  $\chi_{11}^{(2)}$  de 1.6pm/V. Ces cristaux possèdent un bon seuil de dommage optique comparable à celui du quartz ( $1.2\text{GW}/\text{cm}^2$ ), le cristal enrichi à 2.3% de germanium possède un seuil de dommage optique de  $1.5\text{GW}/\text{cm}^2$  et celui enrichi à 8% de germanium un seuil de dommage optique de  $1.3\text{GW}/\text{cm}^2$ .

Des essais d'insertion d'éléments du bloc d en substitution au silicium dans le réseau cristallin du quartz n'ont pas abouti, de nombreuses croissances cristallines hydrothermales en épitaxie ont été réalisées, les résidus de croissance analysés par MEB et EDX ainsi que par

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

---

diffraction des rayons X et les cristaux obtenus ont ensuite été analysés par EPMA. Pour le manganèse, aucune trace de celui-ci n'a pu être détectée dans les cristaux, de plus  $\text{MnO}_2$  oxyde l'autoclave en milieu hydrothermal. En ce qui concerne le vanadium, aucun des cristaux obtenus ne contenait davantage que quelques ppm de vanadium. La tendance du  $\text{VO}_2$  à s'oxyder à l'air tout comme en milieu hydrothermal rend cette voie de recherche compliquée à poursuivre. Pour le titane l'étude a été plus poussée, de nombreux corps-mères mixtes ont été synthétisés par la fusion dont des phases de type cristobalite- $\alpha$   $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$  contenant jusqu'à 6.3% de titane, soit la composition de l'eutectique dans le diagramme de phase  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ . Ici encore les cristaux obtenus ne contenaient pas plus que quelques ppm de titane. Aucun cristal de quartz- $\alpha$  n'a pu être synthétisé avec des éléments du bloc d en substitution au silicium dans le réseau cristallin.

L'étain quant à lui s'avère prometteur ; d'après les calculs théoriques réalisés par DFT, la substitution de 20% de silicium par de l'étain dans le réseau cristallin dans le quartz devrait permettre de doubler le coefficient piézoélectrique  $d_{11}$  du quartz, atteignant la valeur de la phase quartz- $\alpha$  de  $\text{GeO}_2$  pur (2.7pC/N). Plusieurs types de corps-mères ont été synthétisés par la fusion ou par voie sol-gel mais tous n'ont pas encore été utilisés en croissance cristalline. Lors de ces croissances, une nouvelle phase cristalline de type hydroxy-stanno-silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{SnO}_{11}(\text{H}_2\text{O})_2$ ) s'est formée et a pu être analysée. Des mesures par spectroscopie Raman et infrarouge en ARO ont permis de montrer que cette structure est centro-symétrique. L'affinement des données de diffraction des rayons X sur monocristal a permis d'obtenir la structure de ce composé, de groupe d'espace  $Pbcn$ , et de paramètres de maille  $a = 8.7892(3)\text{\AA}$ ,  $b = 7.4533(2)\text{\AA}$ ,  $c = 16.4801(4)\text{\AA}$  et  $V=1073.58(3)\text{\AA}^3$ . Plusieurs croissances cristallines hydrothermales par épitaxie sur germe de quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  ont été réalisées. Les résidus ont été analysés par MEB et EDX ainsi que par diffraction des rayons X, les cristaux obtenus ont été analysés par cartographie EPMA selon la direction de croissance Z. Pour ces cristaux la teneur en étain en substitution dans le réseau cristallin n'a pas dépassé 0.03% atomique.

---

## PERSPECTIVES

---





En ce qui concerne la croissance de monocristaux de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$ , l'emploi d'un corps-mère entièrement cristallisé permettrait d'obtenir une meilleure homogénéité dans la composition chimique du cristal, en effet les phénomènes cinétiques de recristallisation de la partie vitreuse du corps-mère font varier considérablement la teneur en germanium en solution ce qui entraîne une variation importante de la teneur en germanium dans les cristaux.

L'effet de la tenue en température pour des cristaux enrichis en germanium devrait être confirmé par des mesures piézoélectriques en température in-situ, ainsi que par des mesures sur des cristaux plus riches en germanium. L'augmentation du coefficient  $\chi_{11}^{(2)}$  devrait être confirmée pour des teneurs dépassant les 3% de germanium confirmant bien la linéarité de l'évolution des propriétés au sein du binaire  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ .

En ce qui concerne les nouvelles phases quartz- $\alpha$  contenant des éléments du bloc d (Mn, V, Ti) aucune solution solide n'a pu être synthétisée. Les problèmes de stabilité du cation  $M^{4+}$  sont le principal frein pour le manganèse et le vanadium. En ce qui concerne le titane où une solution solide existe dans la bibliographie jusqu'à 0.33% de titane, les conditions de synthèse d'une telle phase ne sont pas accessibles dans les autoclaves du laboratoire.

Pour les croissances cristallines avec de l'étain, très peu de conditions thermodynamiques (P, T), de types et de concentrations de solvant, de types et de compositions chimiques de corps-mères ont été essayées jusqu'à présent. Des croissances sont à envisager à partir des gels mixtes  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  mais aussi à partir de sels de type  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ . Compte tenu des performances prévues par les calculs DFT, des cristaux enrichis en étain devraient avoir un très bon coefficient piézoélectrique  $k$ . De plus la stabilité thermique de la phase quartz- $\alpha$  devrait être repoussée vers les hautes températures grâce aux cations  $\text{Sn}^{4+}$  très volumineux qui empêcheraient la rotation des tétraèdres responsable de la transition de phase quartz- $\alpha$  quartz- $\beta$ . La forte polarisabilité du quartz contenant de l'étain devrait permettre également d'obtenir un fort coefficient  $\chi_{11}^{(2)}$ .



---

## ANNEXES

---

<b>Annexe 1-La notation de Voigt.....</b>	<b>213</b>
<b>Annexe 2-Morphologie des monocristaux de quartz.....</b>	<b>215</b>
<b>Annexe 3-Affinements à l'aide du logiciel Celref V3.....</b>	<b>217</b>
<b>Annexe 4-Affinement de structure sur les dépôts analysés par DRX monocristal.....</b>	<b>234</b>



## Annexe 1-La notation de Voigt

En physico-chimie du solide, et tout particulièrement dans le cas de matériaux monocristallins, il est nécessaire d'introduire la notation de Voigt pour en décrire les propriétés physiques. En effet ces propriétés varient en fonction de l'orientation cristalline pour les matériaux anisotropes. Ces constantes, telles que les coefficients piézoélectriques ou la susceptibilité non linéaire sont des tenseurs  $\sigma_{ij}$ . Dans un espace en trois dimensions l'orientation d'une propriété physique P, notée  $P_{12}$ , signifie que la propriété en question est appliquée au plan 1 dans la direction 2. Dans un repère orthonormé on obtient les tenseurs suivants (Figure A.1) :

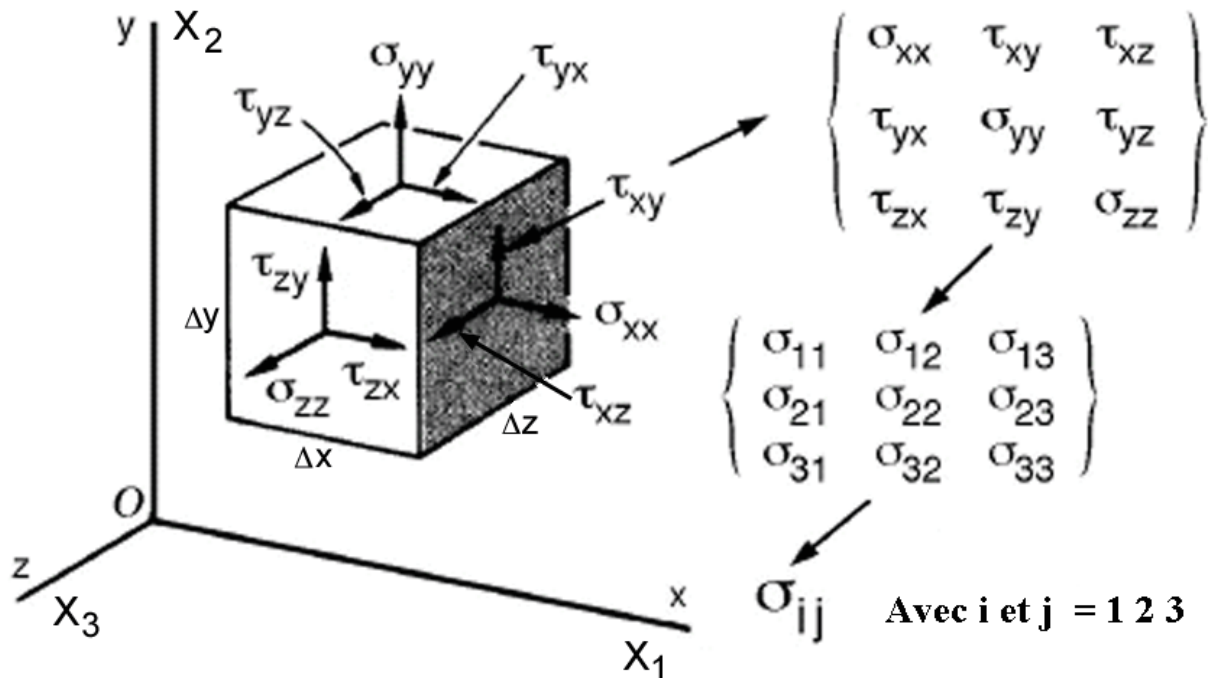


Figure A1.1 : Tenseurs de contraintes  $\sigma_{ij}$  dans un repère  $x y z$  orthonormé

On emploie plus couramment les termes 1 2 3 plutôt que  $x y z$  dans le cas de l'étude des propriétés physiques d'un solide. Il peut arriver qu'une relation de proportionnalité lie deux propriétés par un tenseur symétrique d'ordre deux, on doit passer alors à un tenseur de rang 4, beaucoup plus compliqué, pour décrire tout le système. Pour simplifier cela on utilise la notation de Voigt qui assigne un numéro aux 6 combinaisons possibles entre chaque indice de la manière suivante :

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

(11)  $\Rightarrow$  1

(32) = (23)  $\Rightarrow$  4

(22)  $\Rightarrow$  2

(31) = (13)  $\Rightarrow$  5

(33)  $\Rightarrow$  3

(21) = (12)  $\Rightarrow$  6

Par exemple un coefficient d'ordre 4 d'une propriété  $p_{2331}$  (appliqué sur la face 2 suivant 3 et récupéré sur la face 3 suivant 1) devient après simplification par la notation de Voigt  $P_{45}$ . Voici un exemple pour les coefficients de couplages piézoélectriques (Figure A.2) :

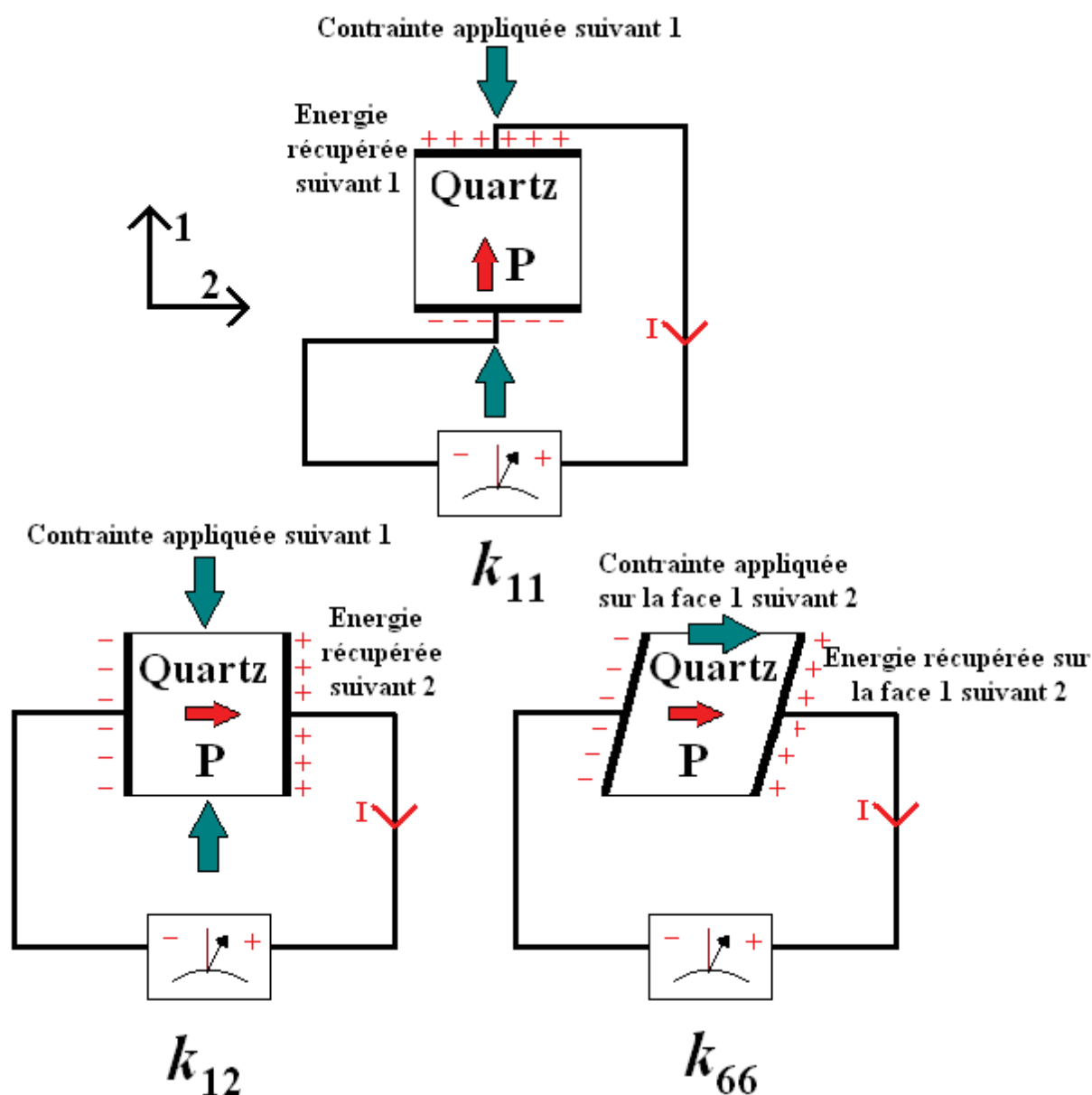


Figure A1.2 : Exemples des coefficients piézoélectriques  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  et  $k_{66}$  (celui mesuré au cours du chapitre III)



## Annexe 2-Morphologie des monocristaux de quartz

Un cristal étant une répétition quasi-infinie de motifs dans les trois directions de l'espace se termine par des faces. Celles-ci diffèrent grandement, premièrement en fonction de la géométrie du système cristallin, des atomes présents dans la maille élémentaire mais également de conditions thermodynamiques de croissance<sup>220</sup>. Dans le cas de cristaux de quartz les faces les plus stables thermodynamiquement, et donc les plus fréquemment rencontrées sont listées ci-dessous d'après le système de Dana<sup>221</sup> (Tableau A2.1).

Symbole de la face	Nomenclature	Indices de Miller
m	Prisme hexagonal	$\{10\bar{1}0\}$
$\pi$	Rhomboèdre	$\{10\bar{1}2\}$
$\pi'$	Rhomboèdre	$\{\bar{1}012\}$
r	Rhomboèdre inverse	$\{10\bar{1}1\}$
Z ou R	Rhomboèdre direct	$\{01\bar{1}1\}$
s	Pyramide trigonale	$\{11\bar{2}1\}$
x	Trapézoèdre	$\{51\bar{6}1\}$
c ou Z	Pinacoïdale ou basale	$\{0001\}$

*Tableau A2.1 : Symboles noms et indices de Miller des faces des cristaux de quartz, les indices de Miller sont de type  $\{hkil\}$  adaptés à la symétrie trigonale avec  $h+k=-i$*

Ces morphologies sont valables aussi bien pour le quartz naturels que synthétique. Le quartz issu de germination spontanée peut posséder plus de 112 formes différentes selon les conditions de croissance<sup>222</sup>. Celui obtenu par épitaxie possède de plus une forme qui dépend de celle du germe initial. Certaines faces sont métastables et se ferment durant la croissance cristalline pour laisser place aux faces de plus basse énergie. Ceci provient de leur vitesse de croissance qui peut être élevée selon les paramètres de croissance. Pour comprendre mieux la stabilité des faces il est nécessaire d'étudier la théorie de Hartmann<sup>223</sup> qui associe les faces à une densité atomique déterminée par le nombre de P.B.C (Periodic Bond Chain) ou chaînes ininterrompues de liaisons fortes. Plus ce nombre est élevé, plus l'énergie de fixation d'un

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

atome à la face sera forte et donc plus elle aura de chances d'exister. On distingue ainsi trois types de faces macroscopiquement planes (Figure A2.1) :

- Celles peu réactives possédant au moins deux P.B.C. nommées les faces « F » (flat)
- Celles possédant une seule P.B.C. en gradins « S » (stepped)
- Celles sans P.B.C. à pointes pyramidales « K » (kinked)

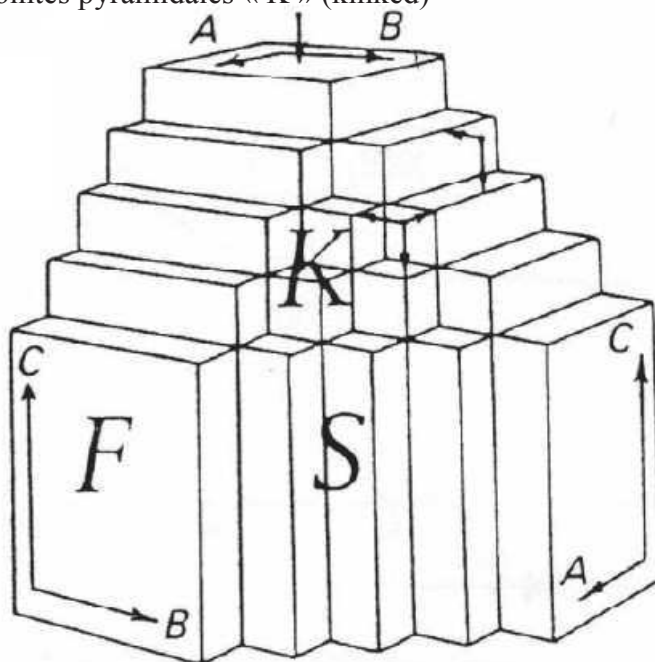


Figure A2.1 : Classification des faces « F », « S » et « K » sur un cristal théorique

Pour les cristaux de quartz les faces m r et R sont de type « F » elles sont donc les plus rencontrées dans le quartz naturel, les faces s et x sont de type « K » et sont par conséquent plus rares à observer. Lorsque le cristal est de taille suffisante, les faces s et x servent à différencier le sens du cristal  $P3_12_1$  (gauche) ou  $P3_22_1$  (droit).

Ainsi dans le cas des cristaux obtenus lors de ce travail, les faces c se ferment durant la croissance. Celles-ci ne sont pas planes et laissent apparaître des motifs en forme pyramidale reflétant la symétrie d'ordre 3 autour de l'axe optique du cristal. Les faces m, r et R sont des faces plus stables et seront donc toujours présentes lorsque le cristal sera entièrement formé, les faces métastables quant à elles auront disparues. Lors de ces travaux les faces s et x étant absentes il est impossible de différencier l'énantiomère droite ou gauche. De ce fait, les faces  $\pi$  et  $\pi'$  apparaissant sur certains cristaux ne peuvent pas être identifiées clairement.

## Annexe 3-Affinements à l'aide du logiciel

### Celref V3

Cette annexe présente les résultats des affinements des paramètres de maille des corps-mères réalisés à l'aide du logiciel Celref V3<sup>131</sup>. Les phases cristallines dont l'affinement des paramètres de maille a pu être mené avec succès sont les suivantes :

Phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG40 : (Figure A3.1) (Tableau A3.1)

Phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG50B : (Figure A3.2) (Tableau A3.2)

Phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG60 : (Figure A3.3) (Tableau A3.3)

Phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT6 : (Figure A3.4) (Tableau A3.4)

Phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT10 : (Figure A3.5) (Tableau A3.5)

Phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT15 : (Figure A3.6) (Tableau A3.6)

Phase de type rutile du corps-mère CMT15 : (Figure A3.7) (Tableau A3.7)

Phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère VT6.3 : (Figure A3.8) (Tableau A3.8)

Phase de type anatase du corps-mère VT20 : (Figure A3.9) (Tableau A3.9)

Phase de type rutile du corps-mère VT20 : (Figure A3.10) (Tableau A3.10)

Phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère CM SiGeTi 4-5-1 : (Figure A3.11) (Tableau A3.11)

Phase de type rutile du corps-mère CM SiGeTi 4-5-1 : (Figure A3.12) (Tableau A3.12)

Phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère CM SiGeTi 5-4-1 : (Figure A3.13) (Tableau A3.13)

Phase de type rutile du corps-mère CM SiGeTi 5-4-1 : (Figure A3.14) (Tableau A3.14)

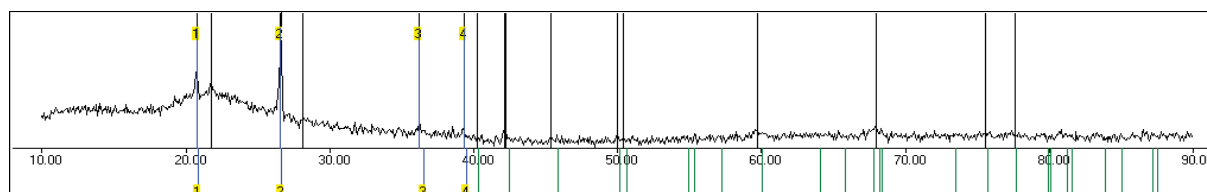
Phase de type rutile du corps-mère CM SiGeSn 4-4-2 : (Figure A3.15) (Tableau A3.15)

Phase de type rutile du corps-mère CM SiGeSn 4-4-2 bis : (Figure A3.16) (Tableau A3.16)

# CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.9291	4.9291	5.4543	90	90	120	114.76	0.2910
Incertitude	0.0041	0.0041	0.0026	0	0	0	0.0113	0.0087
Indices de Miller	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	0	20.7952	20.5092	20.5153	-0.0061	
Raie 2	0	1	1	26.5749	26.2919	26.2826	0.0093	
Raie 3	1	1	0	36.2062	35.9298	35.9298	0.0000	
Raie 4	0	1	2	39.3067	39.0362	39.0362	-0.0033	

*Tableau A3.1 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG40*



*Figure A3.1 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG40*

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.9139	4.9139	5.4059	90	90	120	113.04	0.0070
Incertitude	0.0023	0.0023	0.0018	0	0	0	0.0654	0.0051
Indices de Miller	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	0	20.8101	20.8033	20.8102	-0.0070	
Raie 2	0	1	1	26.5931	26.5863	26.5800	0.0063	
Raie 3	1	1	0	36.4599	36.4533	36.4586	-0.0053	
Raie 4	0	1	2	39.3818	39.3753	39.3800	-0.0048	
Raie 5	1	1	1	40.2104	40.2035	40.1965	0.0069	
Raie 6	0	2	1	45.7011	45.6936	45.6854	0.0082	

Tableau A3.2 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG50B

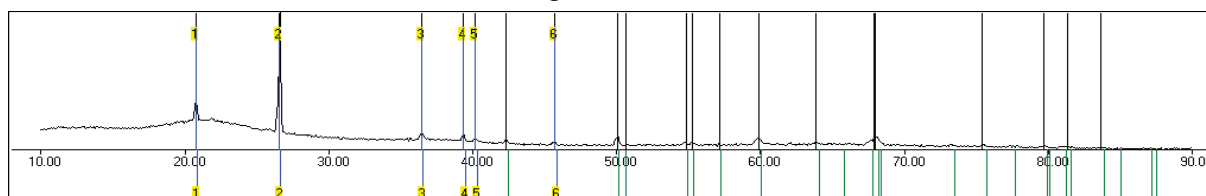
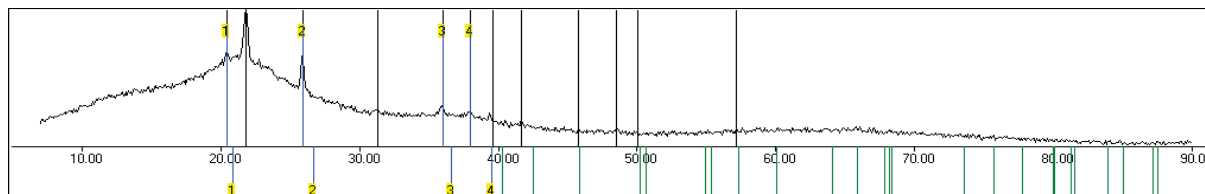


Figure A3.2 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG50B

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.9685	4.9685	5.6362	90	90	120	120.49	-0.1770
Incertitude	0.0006	0.0006	0.0004	0	0	0	0.0175	0.0013
Indices de Miller	$H$	$K$	$L$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	0	20.4704	20.6442	20.6432	0.0009	
Raie 2	0	1	1	25.8814	26.0535	26.0549	-0.0014	
Raie 3	1	1	0	35.9912	36.1592	36.1591	0.0000	
Raie 4	0	1	2	38.0099	38.1769	38.1764	0.0005	

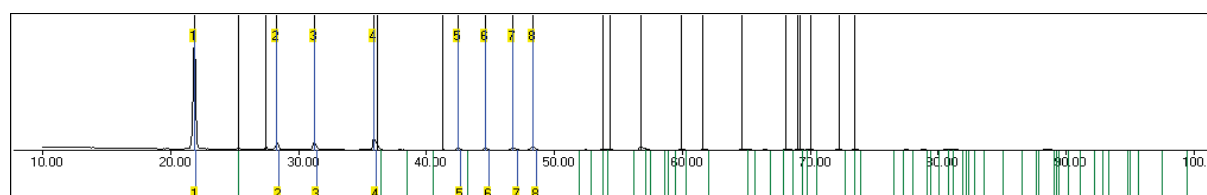
*Tableau A3.3 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG60*



*Figure A3.3 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère VG60*

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	5.0017	5.0017	6.9731	90	90	90	174.45	0.0190
Incertitude	0.0021	0.0021	0.0015	0	0	0	0.0842	0.0024
Indices de Miller	$H$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	1	21.8684	21.8502	21.8507	-0.0005	
Raie 2	1	1	1	28.2877	28.2697	28.2707	-0.0010	
Raie 3	0	1	2	31.2639	31.2460	31.2469	-0.0009	
Raie 4	0	2	0	35.9038	35.8861	35.8795	0.0067	
Raie 5	1	2	1	42.4225	42.4052	42.4040	0.0012	
Raie 6	0	2	2	44.5624	44.5452	44.5508	-0.0056	
Raie 7	1	1	3	46.7512	44.7330	46.7272	0.0058	
Raie 8	1	2	2	48.3142	48.2973	48.3030	-0.0058	

*Tableau A3.4 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT6*



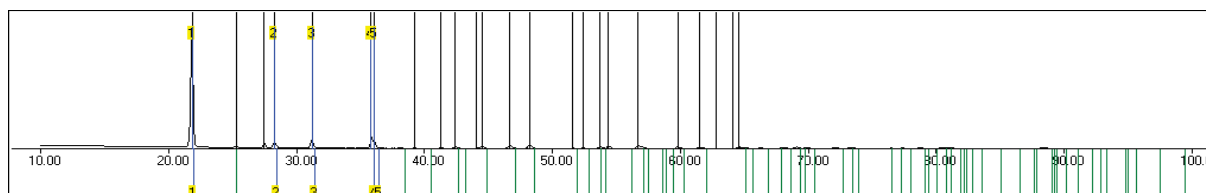
*Figure A3.4 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT6*



## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	5.0177	5.0177	6.9975	90	90	90	176.18	0.0690
Incertitude	0.0025	0.0025	0.0020	0	0	0	0.00721	0.0023
Indices de Miller	$h$	$K$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	1	21.8379	21.7744	21.7780	-0.0036	
Raie 2	1	1	1	28.2434	28.1807	28.1770	0.0037	
Raie 3	0	1	2	31.2052	31.1429	31.1385	0.0044	
Raie 4	0	2	0	35.8235	35.7619	35.7612	0.0007	
Raie 5	1	1	2	36.0183	36.0183	36.0227	-0.0044	

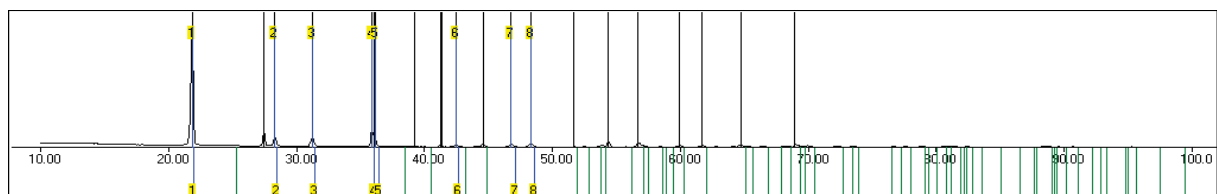
*Tableau A3.5 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT10*



*Figure A3.5 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT10*

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.9939	4.9939	6.9611	90	90	90	173.60	-0.0380
Incertitude	0.0027	0.0027	0.0020	0	0	0	0.0173	0.0033
Indices de Miller	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	1	21.8559	21.8936	21.8865	0.0071	
Raie 2	1	1	1	28.2819	28.3191	28.3168	0.0024	
Raie 3	0	1	2	31.2606	31.2976	31.3005	-0.0029	
Raie 4	0	2	0	35.8991	35.9356	35.9376	-0.0020	
Raie 5	1	1	2	36.1796	36.2161	36.2089	0.0072	
Raie 6	1	2	1	42.4352	42.4710	42.4742	-0.0032	
Raie 7	1	1	3	46.7754	46.8107	46.8101	0.0006	
Raie 8	1	2	2	48.3410	48.3760	48.3858	-0.0098	

*Tableau A3.6 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT15*

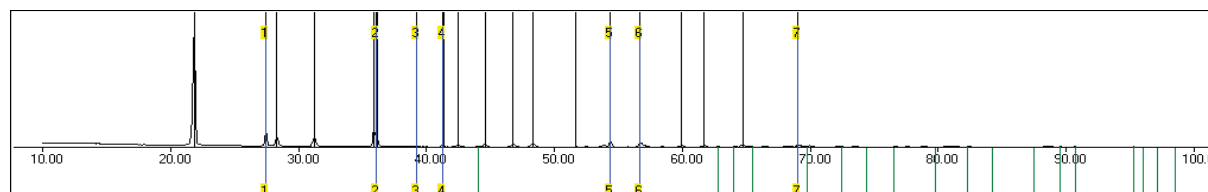


*Figure A3.6 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère CMT15*

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.5871	4.5871	2.9569	90	90	90	62.22	-0.0380
Incertitude	0.0011	0.0011	0.0012	0	0	0	0.0295	0.0033
Indices de Miller	$h$	$k$	$L$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	1	1	0	27.4409	27.4789	27.4761	0.0028	
Raie 2	1	0	1	36.0704	36.1084	36.1111	-0.0027	
Raie 3	0	2	0	39.1908	39.2288	39.2487	-0.0199	
Raie 4	1	1	1	41.2407	41.2787	41.2815	-0.0028	
Raie 5	1	2	1	54.3653	54.4033	54.3888	0.0145	
Raie 6	2	2	0	56.6929	56.7309	56.7143	0.0166	
Raie 7	3	0	1	69.0539	69.0919	69.1030	-0.0111	

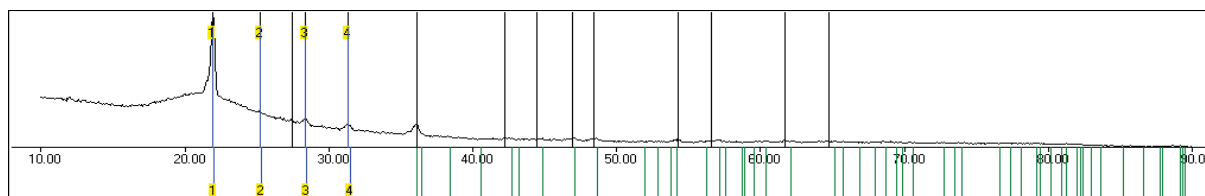
*Tableau A3.7 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type rutile du corps-mère CMT15*



*Figure A3.7 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type rutile du corps-mère CMT15*

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.9952	4.9952	6.9750	90	90	90	174.04	0.0640
Incertitude	0.0054	0.0054	0.0059	0	0	0	0.2392	0.0222
Indices de Miller	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	1	21.9508	21.8879	21.8862	0.0016	
Raie 2	1	1	0	25.2713	25.2087	25.2143	-0.0056	
Raie 3	1	1	1	28.3915	28.3293	28.3231	0.0063	
Raie 4	0	1	2	31.2796	31.2796	31.2818	-0.0023	

*Tableau A3.8 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère VT6.3*

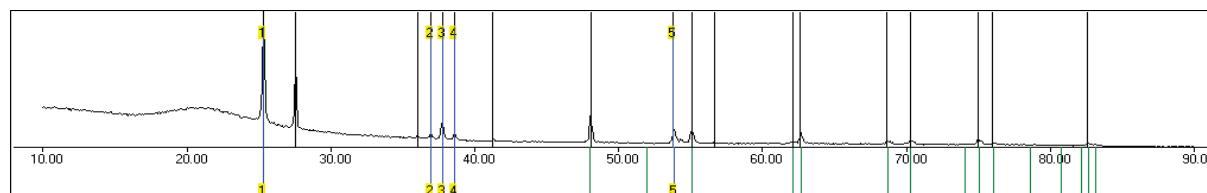


*Figure A3.8 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type cristobalite- $\alpha$  du corps-mère VT6.3*

# CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	3.7831	3.7831	9.5325	90	90	90	136.43	0.0260
Incertitude	0.0019	0.0019	0.0052	0	0	0	0.0100	0.0057
Indices de Miller	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	1	25.3270	25.3018	25.3083	-0.0065	
Raie 2	0	1	3	36.9446	36.9201	36.9135	0.0066	
Raie 3	0	0	4	37.7420	37.7175	37.7167	0.0008	
Raie 4	1	1	2	38.5906	38.5662	38.5631	0.0031	
Raie 5	1	0	5	53.8203	53.7973	53.8013	-0.0040	

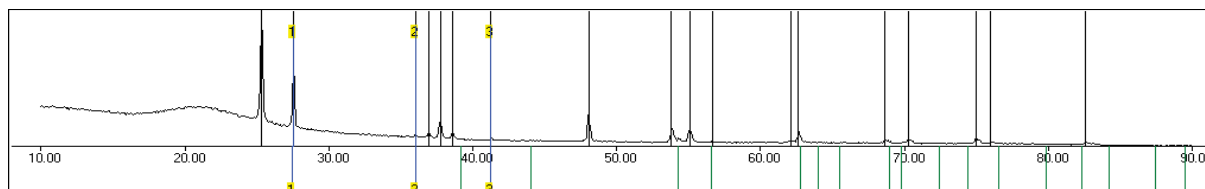
*Tableau A3.9 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type anatase du corps-mère VT20*



*Figure A3.9 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type anatase du corps-mère VT20*

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.5800	4.5800	2.9655	90	90	90	62.21	0.0260
Incertitude	0.0027	0.0027	0.0016	0	0	0	0.0493	0.0057
Indices de Miller	$h$	$K$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	1	1	0	27.5444	27.5184	27.5198	-0.0014	
Raie 2	1	0	1	36.0722	36.0462	36.0521	-0.0059	
Raie 3	1	1	1	41.2756	41.2496	41.2441	0.0055	

*Tableau A3.10 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type rutile du corps-mère VT20*

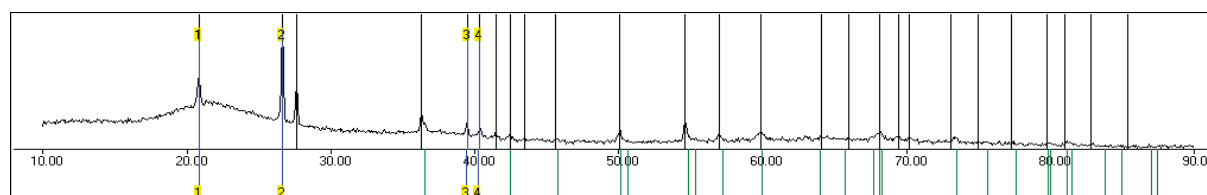


*Figure A3.10 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type rutile du corps-mère VT20*

# CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.9132	4.9132	5.4072	90	90	120	113.04	0.0980
Incertitude	0.0036	0.0036	0.0015	0	0	0	0.0519	0.0044
Indices de Miller	$h$	$K$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	0	20.8601	20.8502	20.8604	-0.0102	
Raie 2	0	1	1	26.6351	26.6253	26.6374	-0.0121	
Raie 3	0	1	2	39.4746	39.4648	39.4576	0.0072	
Raie 4	1	1	1	40.3042	40.2944	40.2915	0.0029	

*Tableau A3.11 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère CM SiGeTi 4-5-1*

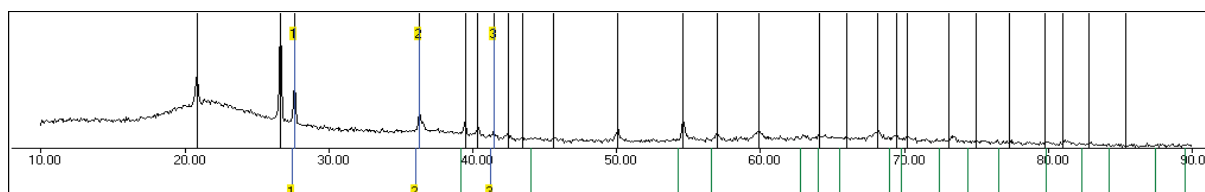


*Figure A3.11 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère CM SiGeTi 4-5-1*



Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.5636	4.5636	2.9455	90	90	90	61.34	0.0980
Incertitude	0.0033	0.0033	0.0019	0	0	0	0.0460	0.0044
Indices de Miller	$H$	$K$	$L$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	1	1	0	27.6105	27.6203	27.6204	-0.0001	
Raie 2	1	0	1	36.2533	36.2631	36.2698	-0.0067	
Raie 3	1	1	1	41.4714	41.4812	41.4738	0.0074	

*Tableau A3.12 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeTi 4-5-1*

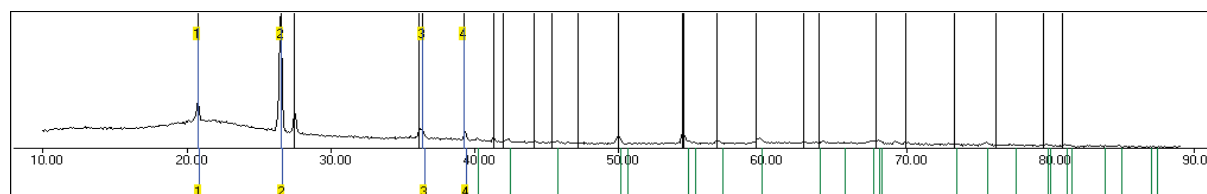


*Figure A3.12 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeTi 4-5-1*

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.9411	4.9411	5.4284	90	90	120	114.76	0.0230
Incertitude	0.0031	0.0031	0.0020	0	0	0	0.0829	0.0068
Indices de Miller	$H$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	0	1	0	20.7589	20.7366	20.7413	-0.0047	
Raie 2	0	1	1	26.5315	26.5022	26.5022	0.0072	
Raie 3	1	1	0	36.3565	36.3350	36.3350	0.0000	
Raie 4	0	1	2	39.2951	39.2763	39.2763	-0.0026	

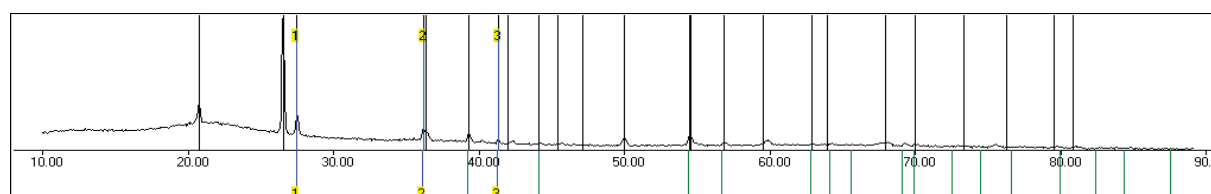
*Tableau A3.13 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère CM SiGeTi 5-4-1*



*Figure A3.13 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type quartz- $\alpha$  du corps-mère CM SiGeTi 5-4-1*

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\epsilon/R$ (°)
Paramètres affinés	4.5940	4.5940	2.9566	90	90	90	62.40	0.0230
Incertitude	0.0037	0.0037	0.0022	0	0	0	0.0682	0.0068
Indices de Miller	$h$	$k$	$L$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	1	1	0	27.4795	27.4565	27.4579	-0.0014	
Raie 2	1	0	1	36.1441	36.1211	36.1291	-0.0080	
Raie 3	1	1	1	41.3222	41.2992	41.2912	0.0080	

*Tableau A3.14 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeTi 5-4-1*

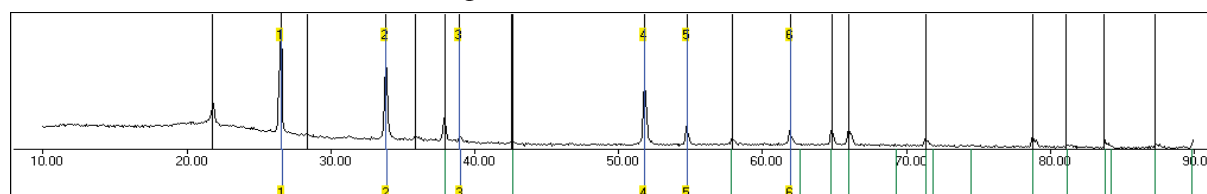


*Figure A3.14 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeTi 5-4-1*

# CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.7324	4.7324	3.1832	90	90	90	71.29	-0.1180
Incertitude	0.0021	0.0021	0.0008	0	0	0	0.0366	0.0116
Indices de Miller	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	1	1	0	26.5197	26.6342	26.6396	-0.0054	
Raie 2	1	0	1	33.9426	33.9480	33.9419	0.0061	
Raie 3	1	1	1	38.9426	39.0535	39.0564	-0.0028	
Raie 4	1	2	1	51.7660	51.8716	51.8813	-0.0094	
Raie 5	2	2	0	54.7668	54.8713	44.8739	-0.0026	
Raie 6	1	3	0	61.9147	62.0156	62.0161	-0.0006	

*Tableau A3.15 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeSn 4-4-2*



*Figure A3.15 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeSn 4-4-2*

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$e/R$ (°)
Paramètres affinés	4.7308	4.7308	3.1803	90	90	90	71.18	-0.0130
Incertitude	0.0012	0.0012	0.0005	0	0	0	0.0208	0.0047
Indices de Miller	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ observé (°)	$2\theta$ recalculé (°)	$2\theta$ affiné (°)	Différence (°)	
Raie 1	1	1	0	26.6334	26.6462	26.6491	-0.0028	
Raie 2	1	0	1	33.9482	33.9608	33.9673	-0.0065	
Raie 3	0	2	0	38.0320	38.0445	38.0437	0.0008	
Raie 4	1	1	1	39.0762	39.0886	39.0823	0.0064	
Raie 5	1	2	1	51.8994	51.9113	51.9101	0.0012	
Raie 6	2	2	0	54.8842	54.8959	54.8946	0.0013	

Tableau A3.16 : Paramètres de maille de la phase initiale et de la phase affinée, décalage du plan de diffraction, indices de Miller, position observée, position recalculée après correction du plan de diffraction puis position affinée de chaque pic pointé de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeSn 4-4-2 bis

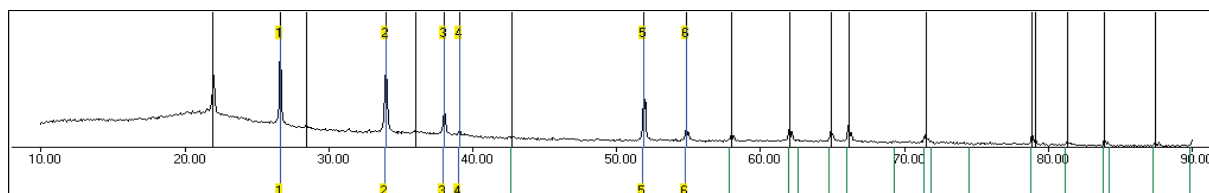


Figure A3.16 : Diffractogramme avec pics de diffraction pointés et pics de diffraction calculés de la phase de type rutile du corps-mère CM SiGeSn 4-4-2 bis

## Annexe 4-Affinement de structure sur les dépôts analysés par DRX monocristal

Cette annexe présente les résultats de l'affinement DRX monocristal réalisé à 175K sur les dépôts cristallins formés durant le cycle de croissance SiSn3. La structure de ces dépôts de formule chimique  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{SnO}_{11}(\text{H}_2\text{O})_2$  a été affinée avec les logiciels Superflip<sup>137</sup> puis Crystals<sup>138</sup>. Les paramètres principaux d'affinement sont présentés par la suite (Tableau A4.1).

Température (K)	175	Gamme de h mesurés	$-11 \leq h \leq 11$
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>	Gamme de k mesurés	$-10 \leq k \leq 9$
<i>a</i> (Å)	8.7892(3)	Gamme de l mesurés	$-22 \leq l \leq 22$
<i>b</i> (Å)	7.4533(2)	Nombre de réflexions mesurées	22341
<i>c</i> (Å)	16.4801(4)	Nombre de réflexions uniques	1422
$\alpha$ (°)	90	$\theta$ min des réflexions	2.472
$\beta$ (°)	90	$\theta$ max des réflexions	29.269
$\gamma$ (°)	90	Nombre de réflexions affinées ( $I > 2\sigma$ )	10810
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1079.58(3)	R	0.0714
Densité	3.009	$R_w$	0.0653
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.967	GOF	0.8506

*Tableau A4.1 : Groupe d'espace, paramètres angles et volume de maille, densité, coefficient d'absorption, gamme de h,k,l mesurés, nombre de réflexions mesurées et uniques, gamme angulaire des réflexions et facteurs d'affinement*

Les coordonnées atomiques des atomes présents dans la maille ont pu être affinées (Tableau A4.2). Les déplacements atomiques anisotropes ont pu également être affinés (Tableau A4.3) puis les distances interatomiques (Tableau A4.4) et angles interatomiques (Tableau A4.5) ont été calculés. Les atomes d'hydrogène ont été placés dans la maille durant l'affinement, leur position a été affinée en « riding motion » sur l'oxygène O7 auquel ils sont liés.

## ANNEXES

---

Atome	x	y	z
Sn1	0.5000	0.0000	0.5000
Na1	0.3123(2)	0.6161(3)	0.60306(14)
Si1	0.34089(15)	0.37911(16)	0.41884(7)
Si2	0.55904(13)	0.25931(16)	0.65764(7)
O1	0.4680(4)	0.2537(5)	0.4446(2)
O2	0.2288(4)	0.4418(5)	0.49062(19)
O3	0.5536(4)	0.4585(4)	0.6182(2)
O4	0.4549(4)	0.1191(4)	0.60882(19)
O5	0.7370(4)	0.1959(5)	0.65717(19)
O6	0.5000	0.2679(7)	0.7500
O7	0.3102(5)	0.8566(6)	0.6921(2)
H1	0.3999	0.8837	0.7069
H2	0.2562	0.8341	0.7337

*Tableau A4.2 : Positions atomiques et déplacements isotropes des atomes de la maille*



**CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU  
QUARTZ- $\alpha$**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$	$U_{\text{eq}}$
Sn1	0.0043(3)	0.0070(3)	0.0088(3)	0.00055(14)	-0.00030(12)	-0.00030(12)	0.0067(3)
Na1	0.0050(8)	0.0225(11)	0.0239(11)	-0.0077(9)	0.0010(7)	-0.0025(8)	0.0171(10)
Si1	0.0021(5)	0.0062(5)	0.0091(5)	0.0007(4)	0.0003(4)	-0.0005(4)	0.0058(5)
Si2	0.0019(6)	0.0057(5)	0.0072(5)	-0.0004(4)	-0.0001(4)	-0.0001(4)	0.0049(5)
O1	0.0070(13)	0.0074(15)	0.0128(16)	0.0008(12)	0.0009(13)	0.0002(13)	0.0091(15)
O2	0.0045(15)	0.0123(16)	0.0091(13)	-0.0006(12)	-0.0002(11)	0.0003(12)	0.0086(15)
O3	0.0016(14)	0.0054(13)	0.0145(15)	0.0003(11)	-0.0005(12)	-0.0015(11)	0.0072(14)
O4	0.0020(13)	0.0079(14)	0.0105(14)	-0.0021(11)	0.0026(11)	-0.0014(12)	0.0068(14)
O5	0.0058(14)	0.0111(15)	0.0094(13)	-0.0004(12)	-0.0013(12)	0.0016(11)	0.0088(14)
O6	0.007(3)	0.010(2)	0.011(2)	0.0000	-0.0001(14)	0.0000	0.0093(2)
O7	0.0210(19)	0.026(2)	0.0146(17)	-0.0001(15)	-0.0063(14)	-0.0092(16)	0.0206(19)

*Tableau A4.3 : Composantes des déplacements anisotropes et déplacement isotrope  
équivalent des atomes de la maille*

# ANNEXES

Atome 1	Atome 2	Distance interatomique (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance interatomique (Å)
Sn1	Na1	3.342(2)	O1	Si1	1.603(4)
Sn1	Na1	3.342(2)	Si1	Si2	2.9648(16)
Sn1	O2	2.063(4)	Si1	O5	1.648(3)
Sn1	O2	2.063(4)	Si1	O3	1.642(3)
Sn1	O4	2.040(3)	Si1	Si2	3.1024(17)
Sn1	O1	2.000(3)	Si1	O2	1.609(4)
Sn1	Si2	3.2794(11)	O2	Na1	2.379(4)
Sn1	Si1	3.4026(12)	Na1	O4	2.351(4)
Sn1	Si1	3.4026(12)	Na1	O7	2.657(5)
Sn1	Si1	3.4247(12)	Na1	O3	2.437(4)
Sn1	Na1	3.714(2)	Na1	O7	2.317(4)
Sn1	Na1	3.714(2)	O3	Si2	1.621(3)
Sn1	O1	2.000(3)	Si2	O4	1.605(3)
Sn1	Si1	3.4247(12)	Si2	O5	1.634(4)
Sn1	Si2	3.2794(11)	Si2	O6	1.6094(12)
Sn1	O4	2.040(3)	O7	H2	0.850
O1	Na1	2.359(4)	O7	H1	0.850

Tableau A4.4 : Distances interatomiques dans la maille

# CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)
Na1	Sn1	Na1	179.997	O4	Sn1	Si1	73.17(9)
Na1	Sn1	O2	135.08(10)	Na1	Sn1	Si1	117.06(4)
Na1	Sn1	O2	44.92(10)	Na1	Sn1	Si1	62.94(4)
Na1	Sn1	O2	44.92(10)	O2	Sn1	Si1	19.36(9)
Na1	Sn1	O2	135.08(10)	O2	Sn1	Si1	160.64(9)
O2	Sn1	O2	179.994	O4	Sn1	Si1	106.83(9)
Na1	Sn1	O4	135.99(10)	Na1	Sn1	Si1	110.52(5)
Na1	Sn1	O4	44.01(10)	Na1	Sn1	Si1	69.48(5)
O2	Sn1	O4	88.16(13)	O2	Sn1	Si1	75.29(11)
O2	Sn1	O4	91.84(13)	O2	Sn1	Si1	104.71(11)
Na1	Sn1	O1	96.36(11)	O4	Sn1	Si1	84.54(10)
Na1	Sn1	O1	83.64(11)	Na1	Sn1	Na1	66.56(3)
O2	Sn1	O1	90.76(15)	Na1	Sn1	Na1	113.44(3)
O2	Sn1	O1	89.24(15)	O2	Sn1	Na1	124.10(11)
O4	Sn1	O1	89.54(13)	O2	Sn1	Na1	55.90(11)
Na1	Sn1	Si2	115.17(4)	O4	Sn1	Na1	98.81(10)
Na1	Sn1	Si2	64.83(4)	Na1	Sn1	Na1	113.44(3)
O2	Sn1	Si2	109.73(10)	Na1	Sn1	Na1	66.56(3)
O2	Sn1	Si2	70.27(10)	O2	Sn1	Na1	55.90(11)
O4	Sn1	Si2	22.76(9)	O2	Sn1	Na1	124.10(11)
Na1	Sn1	Si1	62.94(4)	O4	Sn1	Na1	81.19(10)
Na1	Sn1	Si1	117.06(4)	Na1	Sn1	O1	83.64(11)
O2	Sn1	Si1	160.94(9)	Na1	Sn1	O1	96.36(11)
O2	Sn1	Si1	19.36(9)	O2	Sn1	O1	89.24(15)

*Tableau A4.5 : Angles interatomiques dans la maille*

# ANNEXES

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)
O2	Sn1	O1	90.76(15)	Si2	Sn1	Si1	83.55(3)
O4	Sn1	O1	90.46(13)	Si1	Sn1	Si1	107.133(19)
Na1	Sn1	Si1	69.48(5)	Si1	Sn1	Si1	72.867(19)
Na1	Sn1	Si1	110.52(5)	O1	Sn1	Na1	34.60(11)
O2	Sn1	Si1	104.71(11)	Si2	Sn1	Na1	80.68(4)
O2	Sn1	Si1	75.29(11)	Si1	Sn1	Na1	65.46(4)
O4	Sn1	Si1	95.46(10)	Si1	Sn1	Na1	114.54(4)
Na1	Sn1	Si2	64.83(4)	Si1	Sn1	Na1	50.74(4)
Na1	Sn1	Si2	115.17(4)	O1	Sn1	Na1	145.40(11)
O2	Sn1	Si2	70.27(10)	Si2	Sn1	Na1	99.32(4)
O2	Sn1	Si2	109.73(10)	Si1	Sn1	Na1	114.54(4)
O4	Sn1	Si2	157.24(9)	Si1	Sn1	Na1	65.46(4)
Na1	Sn1	O4	44.01(10)	Si1	Sn1	Na1	129.26(4)
Na1	Sn1	O4	135.99(10)	O1	Sn1	O1	179.994
O2	Sn1	O4	91.84(13)	Si2	Sn1	O1	97.67(10)
O2	Sn1	O4	88.16(13)	Si1	Sn1	O1	85.94(11)
O4	Sn1	O4	179.994	Si1	Sn1	O1	94.06(11)
O1	Sn1	Si2	82.33(10)	Si1	Sn1	O1	163.85(11)
O1	Sn1	Si1	94.06(11)	O1	Sn1	Si1	163.85(11)
Si2	Sn1	Si1	52.64(3)	Si2	Sn1	Si1	96.45(3)
O1	Sn1	Si1	85.94(11)	Si1	Sn1	Si1	72.867(19)
Si2	Sn1	Si1	127.36(3)	Si1	Sn1	Si1	107.133(19)
Si1	Sn1	Si1	179.997	Si1	Sn1	Si1	179.997
O1	Sn1	Si1	16.15(11)	O1	Sn1	Si2	97.67(10)

Tableau A4.5 : Angles interatomiques dans la maille (suite)

# CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)
Si2	Sn1	Si2	179.996	Na1	O1	Sn1	116.63(18)
Si1	Sn1	Si2	127.36(3)	Na1	O1	Si1	99.80(18)
Si1	Sn1	Si2	52.64(3)	Sn1	O1	Si1	143.6(2)
Si1	Sn1	Si2	96.45(3)	Si2	Si1	O5	25.28(12)
O1	Sn1	O4	90.46(13)	Si2	Si1	O3	124.76(13)
Si2	Sn1	O4	157.24(9)	O5	Si1	O3	106.27(17)
Si1	Sn1	O4	106.83(9)	Si2	Si1	O1	117.55(14)
Si1	Sn1	O4	73.17(9)	O5	Si1	O1	111.15(19)
Si1	Sn1	O4	95.46(10)	O3	Si1	O1	101.32(18)
Na1	Sn1	Na1	179.997	Si2	Si1	Si2	111.49(5)
Na1	Sn1	O1	145.40(11)	O5	Si1	Si2	98.21(13)
Na1	Sn1	O1	34.60(11)	O3	Si1	Si2	17.97(11)
Na1	Sn1	Si1	129.26(4)	O1	Si1	Si2	119.28(14)
Na1	Sn1	Si1	50.74(4)	Si2	Si1	Sn1	61.54(3)
O1	Sn1	Si1	16.15(11)	O5	Si1	Sn1	84.30(12)
Na1	Sn1	Si2	99.32(4)	O3	Si1	Sn1	116.62(12)
Na1	Sn1	Si2	80.68(4)	O1	Si1	Sn1	113.34(14)
O1	Sn1	Si2	82.33(10)	Si2	Si1	Sn1	100.33(4)
Si1	Sn1	Si2	83.55(3)	Si2	Si1	Sn1	102.72(4)
Na1	Sn1	O4	81.19(10)	O5	Si1	Sn1	104.08(13)
Na1	Sn1	O4	98.81(10)	O3	Si1	Sn1	121.51(12)
O1	Sn1	O4	89.54(13)	O1	Si1	Sn1	20.30(13)
Si1	Sn1	O4	84.54(10)	Si2	Si1	Sn1	139.43(4)
Si2	Sn1	O4	22.76(9)	Si2	Si1	O2	84.37(14)

*Tableau A4.5 : Angles interatomiques dans la maille (suite)*

# ANNEXES

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)
O5	Si1	O2	108.55(18)	O7	Na1	Sn1	173.63(11)
O3	Si1	O2	113.89(19)	O4	Na1	O3	150.44(16)
O1	Si1	O2	115.23(19)	O1	Na1	O3	63.10(12)
Si2	Si1	O2	102.71(15)	O2	Na1	O3	94.88(14)
Sn1	Si1	Sn1	115.12(3)	Sn1	Na1	O3	129.93(11)
Sn1	Si1	O2	25.14(12)	O7	Na1	O3	86.86(14)
Sn1	Si1	O2	101.70(14)	O4	Na1	O7	87.65(15)
Sn1	Si1	Si1	135.5(2)	O1	Na1	O7	81.67(14)
Sn1	O2	Na1	97.34(15)	O2	Na1	O7	155.98(17)
Si1	O2	Na1	122.8(2)	Sn1	Na1	O7	121.04(13)
O4	O2	O1	145.77(17)	O7	Na1	O7	102.12(15)
O4	Na1	O2	74.23(13)	Sn1	Na1	O3	91.82(10)
O1	Na1	O2	104.43(14)	Sn1	Na1	O7	72.39(11)
O4	Na1	Sn1	37.09(8)	O3	Na1	O7	108.37(15)
O1	Na1	Sn1	128.65(12)	Na1	O3	Si1	65.62(16)
O2	Na1	Sn1	37.74(9)	Na1	O3	Si2	120.53(17)
O4	Na1	O7	65.14(13)	Si1	O3	Si2	143.8(2)
O1	Na1	O7	148.95(15)	Si1	Si2	O3	99.94(13)
O2	Na1	O7	84.70(14)	Si1	Si2	Sn1	65.81(3)
Sn1	Na1	O7	76.07(10)	O3	Si2	Sn1	102.55(12)
O4	Na1	Sn1	117.06(12)	Si1	Si2	Si1	83.84(4)
O1	Na1	Sn1	28.78(9)	O3	Si2	Si1	18.21(11)
O2	Na1	Sn1	101.63(11)	Sn1	Si2	Si1	103.59(4)
Sn1	Na1	Sn1	109.38(6)	Si1	Si2	O4	92.12(12)

Tableau A4.5 : Angles interatomiques dans la maille (suite)

## CROISSANCE HYDROTHERMALE DE MONOCRISTAUX ISOTYPES DU QUARTZ- $\alpha$

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle interatomique (°)
O3	Si2	O4	112.22(17)	O5	Si2	O6	108.95(14)
Sn1	Si2	O4	29.44(11)	Na1	O4	Sn1	98.90(14)
Si1	Si2	O4	121.56(13)	Na1	O4	Si2	126.60(19)
Si1	Si2	O5	25.51(11)	Sn1	O4	Si2	127.80(18)
O3	Si2	O5	106.93(18)	Si1	O5	Si2	129.2(2)
Sn1	Si2	O5	88.69(12)	Si2	O6	Si2	175.4(4)
Si1	Si2	O5	88.74(13)	Na1	O7	Na1	102.50(17)
O4	Si2	O5	110.81(18)	Na1	O7	H2	111.0
Si1	Si2	O6	133.27(11)	Na1	O7	H2	111.2
O3	Si2	O6	109.5(2)	Na1	O7	H1	111.3
Sn1	Si2	O6	136.20(17)	Na1	O7	H1	111.3
Si1	Si2	O6	116.2(2)	H2	O7	H1	109.5
O4	Si2	O6	108.43(18)				

*Tableau A4.5 : Angles interatomiques dans la maille (suite)*



---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---



- [1] R. Rankama, T.G. Sahama, *Geochemistry*, University Chicago Press (1950)
- [2] J.E. Shigley, B.M. Laurs, A.J.A. Janse, S. Elen, D.M. Dirlam, *Gems & Gemology*, **46**, 188 (2010)
- [3] R. Nacken, *Captured German Reports*, RDRC/13/18 (1946)
- [4] <http://www.gemma-quartz.com/fr/history.php>
- [5] S. Ballandras, W. Steichen, E. Briot, M. Solal, M. Doisy, J.M. Hode, *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, **51**, 121 (2004)
- [6] J.M. Friedt, *B. Union. Phys.*, **852**, 429 (2003)
- [7] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118 (1961)
- [8] G. Bruhat, J. Thouvenin, *J. Phys. Radium*, **3**, 1 (1932)
- [9] V.E. Bottomn, *J. Appl. Phys.*, **41**, 3941 (1970)
- [10] J. Haines, O. Cambon, D.A. Keen, M.G. Tucker, M.T. Dove, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2968 (2002)
- [11] S. Noge, T. Uno, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2874 (1998)
- [12] A. Goiffon, "Sur la famille des composés piézoélectriques  $M^{III}X^VO_4$  isotypes du quartz- $\alpha$  », Thèse Université de Montpellier 2 (1986)
- [13] M. Souleiman, G.M. Bhalerao, T. Guillet, A. Haidoux, M. Cambon, C. Levelut, J. Haines, O. Cambon, *J. Cryst. Growth*, **397**, 29 (2014)
- [14] O. Cambon, J. Haines, G. Frayssé, *J. Appl. Physics*, **97**, 074110 (2005)
- [15] J. Haines, O. Cambon, *Z. Kristallogr.*, **219**, 314 (2004)
- [16] Y. Kotera, M. Yonemura, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 147 (1963)
- [17] J.H. Müller, H.R. Blank, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2358 (1924)
- [18] V. Ranieri, S. Darracq, M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, A. Largeteau, G. Demazeau, *Inorg. Chem.*, **50**, 4632 (2011)

- [19] M. Miclau, N. Miclau, M. Poienar, I. Grozescu, *Cryst. Res. Technol.*, **44**, 577 (2009)
- [20] M. Miclau, N. Miclau, *Optoelectron. Adv. Mat.*, **4**, 1984 (2010)
- [21] I. Miron, D.H. Ursu, M. Miclau, I. Grozescu, *Phys. Scr.*, **149**, 14061 (2012)
- [22] M.Souleiman, O.Cambon, A.Haidoux, J.Haines, C.levelut, V.Ranieri, J.L. Hazemann, *Inorg. Chem.*, **51**, 11811 (2012)
- [23] E. Philippot, D. Palmier, M. Pintard, A. Goiffon, *J. Solid. State Chem.*, **123**, 1 (1996)
- [24] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta. Crystallogr.*, **25**, 925 (1969)
- [25] J. Haines, O. Cambon, R. Astier, P. Ferty, C. Chateau, *Z. Kristallogr.*, **219**, 32 (2004)
- [26] T. Ngo, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr.*, **A35**, 658 (1979)
- [27] H. Nakae, K. Kihara, M. Okuno, S. Hirano, *Z. Kristallogr.*, **210**, 746 (1995)
- [28] J. Haines, O. Cambon, S. Hull, *Z. Kristallogr.*, **218**, 193 (2003)
- [29] A. Goiffon, G. Bayle, R. Astier, J.C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot, *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 338 (1983)
- [30] O. Cambon, J. Haines, G. Fraysse, J. Détaint, B. Capellen, A. Van Der Lee, *J. Appl. Phys.*, **97**, 74110 (2005)
- [31] O. Cambon, P. Yot, S. Ruhl, J. Haines, E. Philippot, *Solid State Sci.*, **5**, 469 (2003)
- [32] J. Haines, O. Cambon, E. Philippot, L. Chapon, S.Hull, *J. Solid State Chem.*, **166**, 434 (2002)
- [33] P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G.V. Gibbs, *Rev. Mineral.*, **29**, 309 (1994)
- [34] O. Muller, R. Roy, *Z. Kristallogr.*, **138**, 237 (1973)
- [35] J.P. Bastide, *J. Solid State Chem.*, **71**, 115 (1987)
- [36] O. Fukunaga, S. Yamaoka, *Phys. Chem. Minerals*, **5**, 167 (1979)
- [37] P.W. Krempel, *J. Phys. IV*, **126**, 95 (2005)

- [38] Y. Maruoka, K. Kihara, *Phys. Chem. Miner.*, **24**, 243 (1997)
- [39] J. Haines, O. Cambon, D.A. Keen, *Physica B*, **350**, 979 (2004)
- [40] K. Jakobs, P. Hoffmann, J. Reichow, M. Schneider, *J. Solid State Chem.*, **149**, 180 (2000)
- [41] J. Haines, O. Cambon, J. Rouquette, V. Bornand, P. Papet, J.M. Léger, S. Hull, *Mater. Sci. Forum*, **443**, 277 (2004)
- [42] A. Goiffon, J.C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot, *J. Solid State Chem.*, **61**, 384 (1986)
- [43] M. Souleiman, « Etudes des solutions solides de type  $M_{(1-x)}M'_xO_4$  homéotypes du quartz- $\alpha$  et cristallogénèse d'un matériau bi-fonctionnel  $GaAsO_4$  à propriétés piézoélectriques et optiques non linéaires », Thèse Université de Montpellier 2 (2013)
- [44] J. Curie, P. Curie, *Bull. Soc. Min. Fr.*, **3**, 90 (1880)
- [45] G.J. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.*, **24**, 145 (1881)
- [46] [http://www.upsti.fr/scenari/X\\_ENS\\_modelisation\\_PSI\\_2010/co/Q27.html](http://www.upsti.fr/scenari/X_ENS_modelisation_PSI_2010/co/Q27.html)
- [47] G. Couturier, Les oscillateurs en électronique, Electronique, *Editions Ellipses*, Paris (2005)
- [48] W.G. Cady, Piezoelectricity, **89**, *Dover Publications*, New York, (1964)
- [49] H. Heywang, K. Lubitz, W. Werring, Piezoelectricity, Springer series in material science, **114**, 23, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg (2008)
- [50] H. Fritze, O. Schneider, H. She, H.L. Tuller, G. Borchardt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5207 (2003)
- [51] B.V. Mill, Y.V. Pisarevsky, *IEEE/EIA 2000*, 133 (2000)
- [52] I.H. Jung, T. Fukuda, K.H. Auh, *J. Electroceram.*, **13**, 471 (2004)
- [53] S. Zhang, R. Xia, L. Lebrun, D. Anderson, T.R. Shout, *Mater. Lett.*, **59**, 3471 (2005)
- [54] A. Ando, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 855 (2010)

- [55] S. Kawada, H. Ogawa, M. Kimura, K. Shiratsuyu, H. Niimi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7455 (2006)
- [56] P.K. Panda, *J. Mater. Sci.*, **44**, 5049 (2009)
- [57] B.C. Park, I.K. Hong, H.D. Jang, V.D.N. Tran, W.P. Tai, J.S. Lee, *Mater. Lett.*, **64**, 1577 (2010)
- [58] T.R. Dargaville, M. Celina, P.M. Chaplya, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **43**, 1310 (2005)
- [59] J. Kulek, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *J. Electrostat.*, **56**, 135 (2002)
- [60] J. Jerphagnon, S.E. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1667 (1970)
- [61] N. Bloemberger, *Nonlinear Optics*, Benjamin Inc., New York (1965)
- [62] V.G. Dimitrev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, *Hand book of Nonlinear optical Crystals*, 2<sup>nd</sup> edition, *Springer-Verlag*, Heidelberg (1997)
- [63] Y. Furukawa, S.A. Markgraf, M. Sato, H. Yoshida, T. Sasaki, H. Fujita, T. Yamanaka, S. Nakai, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1480 (1994)
- [64] P. Mathey, S. Latour, P. Lompré, P. Jullien, D. Rytz, B. Salce, *Appl. Phys. B*, **71**, 523 (2000)
- [65] B. Boulanger, M.M. Fejer, R. Blachman, P.F. Bordui, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 19 (1994)
- [66] A. Lignie, P. Armand, P. Papet, *Inorg. Chem.*, **50**, 9311 (2011)
- [67] J. Tichy, J. Erhart, E. Kittinger, J. Privatska, *Piezoelectric materials*, *Springer-Verlag*, New York (2010)
- [68] E.C. Shafer, M.W. Shafer, R. Roy, *Z. Kristallogr.*, **107** (1956)
- [69] G.F. Engel, S. Defregger, *Phys. Status Solidi B*, **163-2**, 389 (1991)
- [70] P. Hermet, M. Souleiman, D. Clavier, B. Hehlen, C. Levelut, P. Sans, J. Haines, O. Cambon, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 8459 (2015)

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [71] P. Hermet, G. Fraysse, A. Lignie, P. Armand, P. Papet, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 8692 (2012)
- [72] C. Schmidt, M.A. Ziemann, *Am. Mineral*, **85**, 1725 (2000)
- [73] J. Götze, M. Plötze, T. Graupner, D.K. Hallbauer, C.J. Bray, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **68**, 3741 (2004)
- [74] [www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/abondances/abondance-dans-la-crouete-terrestre](http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/abondances/abondance-dans-la-crouete-terrestre)
- [75] J. Götze, R. Möckel, Quartz: Deposits, Mineralogy and analytics, *Springer Geology*, Berlin Heidelberg, 129 (2012)
- [76] H. Beurlen, A. Muller, D. Silva, M.R.R. Da Silva, *Mineral. Mag.*, **75-5**, 2703 (2011)
- [77] R.I. Mashkovtsev, Y. Pan, New developments in quartz research: Varieties, Crystal Chemistry and Uses in Technology, *Nova Publishers*, New York, 65 (2013)
- [78] G.R. Rossmann, Silica, Review in mineralogy, *Mineralogical Society of America*, **29**, 434 (1994)
- [79] N. Jayaraman, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A9**, 265(1939)
- [80] T.I. Barry, W.J. Moore, *Science*, **144**, 289 (1964)
- [81] R.T. Cox, *J. Phys. C*, **9**, 3355 (1976)
- [82] G. Lehmann, *Z. Naturforsch. A*, **22**, 2080 (1967)
- [83] R.H.D. Nutall, J.A. Wiel, *Canad. J. Phys.*, **59**, 1696 (1981)
- [84] G. Smith, E.R. Vance, Z. Hasan, A. Edgar, W.A. Runciman, *Phys. State Sol. A*, **46K**, 135 (1978)
- [85] D.L. Wood, A.A. Ballman, *Am. Min.*, **51**, 216 (1966)
- [86] W.S. Miller, F. Dachille, E.C. Shafer, R.Roy, *Am. Mineral.*, **48**, 1024 (1963)
- [87] G. Baret, R. Madar, C. Bernard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2830 (1991)



- [88] D.V. Balitsky, V.S. Balitsky, Y.V. Pisarevsky, E. Philippot, O.Y. Silvestrova, D.Y. Pushchavarovsky, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26**, 183 (2001)
- [89] M. Passaret, Y. Toudic, A. Regreny, R. Aumont, J.F. Bayon, *J. Cryst. Growth*, **13**, 524 (1972)
- [90] V.S. Balitsky, D.V. Balitsky, A.N. Nekrasov, L.V. Balitskaya, *J. Cryst. Growth*, **275** 807 (2005)
- [91] A. Largeau, S. Darracq, G. Goglio, *Z. Naturforsch.*, **63b**, 739 (2008)
- [92] V. Ranieri, « Amélioration des performances du quartz par substitution de germanium au silicium dans le réseau cristallin », Thèse Université de Montpellier 2 (2009)
- [93] V. Ranieri, J. Haines, O. Cambon, C. Levelut, R. Le Parc, M. Cambon, J.L. Hazemann, *Inorg. Chem.*, **51**, 414 (2012)
- [94] V. Ranieri, D. Bourgogne, S. Darracq, M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, R. Leparç, C. Levelut, A. Largeau, G. Demazeau, *Phys. Rev. B*, **79**, 224304 (2009)
- [95] A. Lignie, P. Hermet, G. Frayssé, P. Armand, *RSC Adv.*, **5**, 55795 (2015)
- [96] V. Balitsky, J. Detaint, P. Armand, P. Papet, D. Balitsky, *IEEE*, **21**, 704 (2007)
- [97] D.V. Balitsky, O.Y. Silvestrova, V.S. Balitsky, Y.V. Pisarevsky, D.Y. Pushcharovsky, E. Philippot, *Kristallografiya*, **45**, 151 (2000)
- [98] K.E. El-Khelany, A. Erba, P. Carbonniere, M. Rérat, *J. Phys. Condens. Matter*, **26**, 205401 (2014)
- [99] D.J. Cherniak, E.B. Watson, D.A. Wark, *Chem. Geol.*, **236**, 65 (2007)
- [100] D.A. Wark, E.B. Watson, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**, 743 (2006)
- [101] R. Huang, A. Audétat, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **84**, 75 (2012)
- [102] G.T. Ostapenko, A.N. Tarashchan, B.M. Mitsyuk, *Geochem. Int.*, **45-5**, 506 (2007)
- [103] P.M. Wright, J.A. Weil, T. Buch, J.A. Anderson, *Nature*, **197**, 246 (1963)

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [104] G.T. Ostapenko, M.Y. Gamarnik, L.I. Gorogotskaya, G.V. Kuznetsov, A.N. Tarshchan, L.P. Timoshkova, *Min. Zh.*, **5**, 30 (1987)
- [105] J.B. Thomas, E.B. Watson, F. S. Spear, P.T. Shemella, S.K. Nayak, A. Lanzirotti, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **160**, 743 (2010)
- [106] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/>
- [107] V.S. Balitsky, I.B. Machina, A.A. Mar'in, J.E. Shigley, G.R. Rossman, T. Lu, *J. Cryst. Growth*, **212**, 225 (2000)
- [108] S.E. Ziemniak, M.E. Jones, K.E.S. Combs, *J. Solution Chem.*, **22-7**, 601 (1993)
- [109] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of elements 2<sup>nd</sup> edition, *Butterworth-Heinemann Publications*, 982 (2010)
- [110] A.U. Gehring, I.V. Fry, J. Luster, G. Sposito, *Clays and Clay Minerals*, **41-6**, 662 (1993)
- [111] G. Spezia, *Atti. Acad. Sci.*, **33**, 157 (1898)
- [112] R. Nacken, *Chemiker Ztg.*, **74**, 745 (1950)
- [113] L. Thomas, N. Wooster, W. Wooster, *Faraday Soc. Discuss.*, **5**, 341 (1949)
- [114] Photographie de R.A. Laudise
- [115] V.S. Balitsky, *J. Cryst. Growth*, **41**, 100 (1977)
- [116] E.A. Marina, V.S. Balitskii, L.V. Balitskaya, V.S. Urusov, J.R. Rossman, *Dokl. Earth Sci.*, **9**, 369 (1999)
- [117] G.C. Kennedy, *Am. Jour. Sci.*, **248**, 540 (1950)
- [118] [www.gemma-quartz.com/fr/manufacture.php](http://www.gemma-quartz.com/fr/manufacture.php)
- [119] [www.sawyerllc.com/quartz.htm](http://www.sawyerllc.com/quartz.htm)
- [120] [www.alloywire.com/French/inconel\\_alloy\\_625.html](http://www.alloywire.com/French/inconel_alloy_625.html)
- [121] [www.alloywire.com/French/inconel\\_alloy\\_718.html](http://www.alloywire.com/French/inconel_alloy_718.html)

- [122] [www.specimetals.com/documents/Inconel%20alloy%20625.pdf](http://www.specimetals.com/documents/Inconel%20alloy%20625.pdf)
- [123] [www.specimetals.com/documents/Inconel%20alloy%20718.pdf](http://www.specimetals.com/documents/Inconel%20alloy%20718.pdf)
- [124] G.W. Morey, J.J. Rowe, R.O. Fournier, *J. Geophys. Res.*, **69**, 1995 (1964)
- [125] G.W. Morey, R.O. Fournier, J.J. Rowe, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **26**, 1029 (1962)
- [126] [www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_02-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02-en.html)
- [127] J.I. Langford, D. Louer, *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 150 (1996)
- [128] [www.neel.cnrs.fr/spip.php?article1010](http://www.neel.cnrs.fr/spip.php?article1010)
- [129] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969)
- [130] <http://www.panalytical-x-pert-highscore.software.informer.com/>
- [131] J. Laugier, B. Bochu, <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgrp/celref.htm>
- [132] J. Rodriguez-Carvajal, JCPDS, (*IUCr Newsletter*), **26**, 12 (2001)
- [133] G. Fournet, *J. Phys. Radium*, **14**, 6 (1953)
- [134] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79 (1987)
- [135] J. Cozier, A.M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.*, **105**, 107 (1986)
- [136] Agilent .*CrysAlis PRO*. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England (2011)
- [137] L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 786 (2007)
- [138] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D.J. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1487 (2003)
- [139] B.E. Warren, X-Ray Diffraction, *Addison-Wesley Publishing Company*, chap. 6 (1969)
- [140] J. Laugier, A. Filhol, *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 281 (1983)
- [141] C. Le Gressus, Microscopie électronique à balayage, Techniques de l'ingénieur, *Traité Analyse et caractérisation*, 01, 865 (1995)

- [142] D. McMullan, Scanning electron microscopy, *Scanning*, **17**, 175 (2006)
- [143] C. Merlet, *Mikrochim. Acta*, **114/115**, 363 (1994)
- [144] M. Chabanel, P. Gressier, Liaison chimique et spectroscopie, *Ellipses* (1991)
- [145] B. Stuart, Infrared spectroscopy, *John Wiley & Sons*, Chichester (2004)
- [146] J.M. Chalmers, P.R. Griffins, Handdbook of vibrational spectroscopy, **1**, *John Wiley & sons*, Chichester (2002)
- [147] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to infrared and raman spectroscopy, **3**, *Academic Press International Edition*, Michigan (1964)
- [148] D. Bougeard, Infrared and Raman Spectroscopy Methods and applications, *VCH*, New York (1995)
- [149] M. Ocaña, V. Fornes, J.V. Garcia-Ramos, C.J. Serna, *Phys. Chem. Minerals*, **14**, 527 (1987)
- [150] IEC Publication 60758 (2004)
- [151] A. Beer, *Ann. Phys. Chem.*, **86**, 78 (1852)
- [152] V.E. Bottom, Introduction to Quartz Unit Design, *Van Nostrand Reinhold Co.*, New York (1982)
- [153] E.W. Christoffel, *Ann. Mat. Pur. Appl. Ser. II*, **8**, 193 (1877)
- [154] J.A. Lichter, Crystals and Oscillators, *NEL frequency Controls Inc. Application Note JL9113 Rev. C* (1990)
- [155] J.A. Lichter, Ultra High Frequence Oscillator, *NEL frequency Controls Inc. Application Note 0604B Rev.* (1990)
- [156] <http://www.qiaj.jp/pages/frame20/page01-e.html>
- [157] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff. C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 21 (1962)
- [158] H. Eugene, Optics, 2<sup>ème</sup> édition, *Addison-Wesley*, New York (2002)

- [159] Y.R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, Wiley Interscience, New York (1984)
- [160] Lasers et équipements associés aux lasers : Détermination du seuil d'endommagement provoqué par laser sur les surfaces optiques, Norme ISO 11254 (2000)
- [161] A. Kern, W. Eysel, *Z. Kristallogr.*, **198**, 177 (1992)
- [162] W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard, *Powder Diff.*, **3**, 253 (1988)
- [163] E.B. Kolb, P.L. Key, R.A. Laudise, E.E. Simpson, *AT&T Tech. J.*, **62-3**, 639 (1983)
- [164] N. Ingri, G. Lundgren, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 617 (1963)
- [165] P.K. Dutta, D.C. Shieh, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 343 (1985)
- [166] R. Gout, G.S. Pokrovski, J. Schott, A. Zwick, *J. Sol. Chem.*, **29**, 1173 (2000)
- [167] C. Schmidt, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **145**, 281 (2014)
- [168] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, *Acta Crystallogr. B*, **53**, 373 (1997)
- [169] R.O. Fournier, R.W. Potter II, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 969 (1982)
- [170] W.L. Marshall, E.U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10-2**, 295 (1981)
- [171] <http://www.gemma-quartz.com/fr/spec.php>
- [172] T.M. Glushkova, D.F. Kiselev, I.B. Makhina, M.M. Firsova, A.P. Shtyrkova, *Mosc. Univ. Phys. Bul.*, **47-1**, 55 (1992)
- [173] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, *Aust. J. Chem.*, **46**, 939 (1993)
- [174] H.S. Mamedov, *Dokl. Akad. Nauk. Az. SSSR*, **14**, 445 (1958)
- [175] R.P. Santoro, D.J. Segal, R.E. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids.*, **27**, 1192 (1966)
- [176] M.I. Zaki, M.A. Hasan, L. Pasupulety, K.Kumari, *Thermochim. Acta*, **303**, 171 (1997)
- [177] A.I. Brusnitsyn, *Geochem. Int.*, **45-4** (2005)
- [178] A.D. Pelton, M. Blander, *Calphad*, **12-1**, 97 (1988)

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [179] S.T. Martin, V.H. Grassian, *Environmental Catalysis*, *Taylor & Francis*, 4-1 (2003)
- [180] D. Jarosch, *Miner. Petrol.*, **37**, 15 (1987)
- [181] N. Takeno, *Geological Survey of Japan Open File Report*, **419**, 147 (2005)
- [182] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, *Pergamon*, New York (1966)
- [183] P.L. Guzzo, A.H. Shinohara, H.A.D. Costa, A.A. Raslan, C.K. Suzuki, W.M. Azevedo, *Mat. Res.*, **7-2**, 285 (2004)
- [184] E.H.M. Nunes, F.S. Lameiras, M. Houmard, W.L. Vasconcelos, *Radiat. Phys. Chem.*, **90**, 76 (2013)
- [185] K.D. Rogers, *Powder Diff.*, **8**, 240 (1997)
- [186] K.A. Wilhelmi, K. Waltersson, L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2675 (1971)
- [187] A. Carpy, J. Galy, *Acta Crystallogr. B.*, **31**, 1481 (1975)
- [188] L. Kaufman, *Physica B+C*, **150**, 99, (1988)
- [189] C. Decapitani, M. Kirschen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 3753 (1998)
- [190] M. Kirschen, C. Decapitani, F. Millot, J.C. Rifflet, J.P. Coutures, *Eur. J. Mineral*, **11**, 427 (1999)
- [191] S.A. Kirillova, V.I. Almjashev, V.V. Gusarov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **56-9**, 1464 (2011)
- [192] C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, *Acta Crystallogr. B*, **47**, 462 (1991)
- [193] T.Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi, S. Kurita, *J. Phys. Chem. Solids*, **61-8**, 1237 (2000)
- [194] I.E. Grey, C. Li, C.M. McRae, L.A. Bursill, *J. Solid State Chem.*, **127**, 240 (1996)
- [195] U. Diebold, M. Li, O. Dulub, E.L.B. Hebenstreit, *Surf. Rev. Lett.*, **7**, 613 (2000)
- [196] M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, **6-10**, 1665 (1996)

- [197] D.L. Evans, *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, 115 (1982)
- [198] J.O. Eckert Jr, C.C. Hung-Houston, B.L. Gersten, M.M. Lencka, R.E. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2929 (1996)
- [199] H. Nyman, M. O'Keefe, J.O. Bovin, *Acta crystallogr. B*, **34**, 905 (1978)
- [200] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
- [201] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, *Comput. Phys. Comm.*, **180**, 2582 (2009)
- [202] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
- [203] N.J. Ramer, A.M. Rappe, *J. Phys. Chem. Sol.*, **61**, 315 (2000)
- [204] N.J. Ramer, A.M. Rappe, *Phys. Rev. B. Rapid. Comm.*, **62**, 743 (2000)
- [205] X. Gonze, D.C. Allan, M.P. Teter, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3603 (1994)
- [206] X. Gonze, *Phys. Rev. B*, **55**, 10337 (1997)
- [207] A. Watanabe, T. Kikuchi, M. Tsutsumi, S. Takenouchi, K. Uchida, *Commun. Am. Ceram. Soc. C*, **66**, 104 (1983)
- [208] G. McCarthy, J. Welton, *Powder Diff.*, **4**, 156 (1989)
- [209] E.S. Stampller, « Rational Synthesis of Multifunctional Mixed Metal Oxides by Hydrothermal Techniques », Thèse University of Evanston Illinois (2009)
- [210] J.P. Eberhart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, *Doin Éditeurs*, Paris, 225 (1976)
- [211] D. Rai, M. Yui, H. Todd Schaef, A. Kitamura, *J. Solution Chem.*, **40**, 1155 (2011)
- [212] J. Krc, *Anal. Chem.*, **23**, 675 (1951)



- [213] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008)
- [214] N.V. Zakayina, I.V. Rozhdestvenskaya, I.Y. Nekrasov, T.P. Dadze, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **254**, 353 (1980)
- [215] A.N. Safronov, N.N. Nevskii, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **255**, 1114 (1980)
- [216] A.N. Safronov, N.N. Nevskii, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **269**, 850 (1983)
- [217] A. Dyer, J. Jafar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3239 (1990)
- [218] Corcoran, Jr., E., Vaughan, D., *Solid State Ionics*, **32**, 423, (1989)
- [219] P. Armand, A. Lignie, M. Beaurain, P. Papet, *Crystals*, **4**, 168 (2014)
- [220] D. Perkins, *Mineralogy*, 3ème édition, *Prentice Hall*, New Jersey (2010)
- [221] C. Frondel, *The system of mineralogy (DANA)*, 3, Silica minerals, *J. Wiley*, New-York (1962)
- [222] R. Calas, P. Pascal, J. Wyart, *Nouveau traité de chimie minérale*, 8, *Masson et Cie*, Paris, 38 (1965)
- [223] P. Hartmann, *Bull. Minéral.*, **101**, 195 (1978)
- [224] A.L. Gullikson, K. Leinenweber, E. Stoyanov, H. Zhang, A.S. Malik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 982 (2015)
- [225] L.P. Sarma, P.S.R. Prasad, N. Ravikumar, *J. Raman Spectrosc.*, **29**, 851 (1998)
- [226] M. D. Lane, *Am. Mineral.*, **92**, 1-18 (2007)





Croissance hydrothermale de monocristaux isotopes du quartz- $\alpha$ , étude des propriétés physiques et recherche de nouvelles solutions solides avec des oxydes du bloc p (Ge, Sn) et du bloc d (Mn, V, Ti)

Dans le domaine des cristaux piézoélectriques, le quartz est l'un des plus employés dans l'industrie électronique pour des applications comme oscillateurs ou dans le domaine temps-fréquence. Le quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  montre une décroissance de ses propriétés au delà de  $250^\circ\text{C}$ , une transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  à  $573^\circ\text{C}$  et un faible coefficient de couplage électromécanique  $k$  autour de 8%. Bien que ses propriétés d'optique non-linéaire soient bien connues, son faible coefficient  $\chi^{(2)}$  ne lui permet pas d'être utilisé dans des dispositifs doubleurs de fréquence. L'objectif de cette étude est d'augmenter la distorsion structurale et la polarisabilité de ce matériau en substituant une partie des atomes de silicium par des atomes plus volumineux tels que le germanium ou d'autres éléments. Afin de faire croître des cristaux de taille centimétrique, la technique hydrothermale a été employée dans des autoclaves hautes pressions. Des cristaux de quartz- $\alpha$  de type  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  ont été réalisés sur des germes de quartz- $\alpha$   $\text{SiO}_2$  (001). Des cristaux volumineux avec différentes teneurs en germanium ont été obtenus puis analysés par spectroscopie infrarouge et par EPMA. Les propriétés piézoélectriques et d'optique non-linéaire ont été mesurées sur ces cristaux montrant une augmentation des propriétés physiques. Puis des croissances cristallines avec des atomes plus volumineux que le germanium ont été réalisées afin d'en augmenter les propriétés physiques. Des substitutions par les éléments suivants ont été entreprises : Mn, V, Ti, et Sn

*Mots clés : Monocristaux, piézoélectricité, croissance hydrothermale, solution solide, quartz, optique non-linéaire*

---

Hydrothermal growth of isotypes of  $\alpha$ -quartz single crystals, study of the physical properties and research of new solid solutions with oxides of p block (Ge, Sn) and d block (Mn, V, Ti)

In the field of piezoelectric crystals, quartz is one of the widely used materials in industry for electronic device applications as oscillators for the time-frequency domain.  $\alpha$ -quartz  $\text{SiO}_2$  shows a decrease of its piezoelectric properties above  $250^\circ\text{C}$ , an  $\alpha$ -quartz to  $\beta$ -quartz phase transition at  $573^\circ\text{C}$  and a low electromechanical coupling factor of about 8%. Although its nonlinear optics properties are well known, its low  $\chi^{(2)}$  coefficient prevent it to be used in frequency doubling devices. The goal of this study is to increase the structural distortion and the polarizability of this material by substituting part of the silicon atoms with larger atoms such as germanium or other elements. In order to grow centimeter-size single crystals we use hydrothermal methods in high-pressure autoclaves. Crystal growth of mixed  $\alpha$ -quartz  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{O}_2$  crystals was successfully performed on pure  $\alpha$ -quartz  $\text{SiO}_2$  (001) seeds. Large crystals with different germanium content were obtained and analyzed by infrared spectroscopy and EPMA. Piezoelectric and nonlinear optical properties were measured on these crystals, which exhibit a improved physical properties. Then, crystal growths with larger elements than germanium were performed in order to further improve their physical properties. Substitution by the following elements: Mn, V, Ti and Sn were investigated.

*Keywords: Single crystals, Piezoelectricity, hydrothermal growth, solid solution, quartz, nonlinear optics*

---

Travail effectué au sein de l'équipe Chimie et Cristallochimie des Matériaux (C<sub>2</sub>M) de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), CNRS-ENSCM-UM UMR5253, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, Bâtiment 15, 2<sup>o</sup> étage, CC 1504, 34095 Montpellier CEDEX 5

---